ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

177. BAND HEFT 3 SEPTEMBER 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

physik.Chem.(A)

Inhalt.

Seite

A. Stern und *H. Wenderlein*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VII. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 7. 36) 165

Jörn Lange, Zur physikalischen Charakterisierung gelöster Ionen. II. (Nach Messungen des Gefrierpunkts und der Leitfähigkeit von sehr verdünnten wässerigen Lösungen einiger Alkalihalogenide. (Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. 6. 36) 193

Gottfried Becker, *Eduard Hertel* und *Clemens Kaster*, Über Reaktionen, bei denen ein Austausch von Metallatomen zwischen einer Gasphase und einer festen Phase stattfindet. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 36) 213

N. Riehl, Die Gesetze der Ausscheidung kleinster Fremdsubstanzmengen mit auskristallisierenden Niederschlägen. (Eingegangen am 10. 7. 36) . . . 224

B. Sagortschew, Die stufenweise Zersetzung des sauren Bariumoxalats — $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$. (Gemessen nach der Emaniermethode.) (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 15. 7. 36) 235

Bücherschau

Mittasch, A., Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen 241

Hansen, M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen 242

Espe, W. und Knoll, M., Werkstoffkunde der Hochvakuum-Technik 242

Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie. 4. Band, 3. Abt., 2. Teil B 243

Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie IV, 3, III, 2 243

Haas, A., Atomtheorie 244

Forschungsheft 377 244

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Franziska Pruckner und *A. Stern*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. IX. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. 8. 36.)

R. Neiger und *P. Neuschul*, Über photochemische Reaktionen der Eisengluconate. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 7. 36)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Fortsetzung auf der 3. Umschlagseite.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VII[1]).

Von

A. Stern und **H. Wenderlein.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 7. 36.)

An Hand mehrerer Beispiele wird gezeigt, daß der Einfluß verschiedenartigster Substitution im Dihydroporphinsystem stark verschieden ist. Vinylgruppen verursachen eine Rotverschiebung der Bandenmaxima der Absorptionskurven und keine Typveränderung derselben. γ-Substitution mit nicht besonders chromophoren Gruppen beeinflußt die Lichtabsorption nur gering. Ein größerer Effekt wird hervorgerufen, wenn Carbonylgruppen in 3-Stellung des Dihydroporphinsystems eingeführt werden. Der Typ der Absorptionskurven wird vollkommen geändert, es entsteht „Rhodintyp". In 6-Stellung dagegen wird durch Einführung von Carbonylgruppen keine Typveränderung erzeugt. Der Einfluß des isocyclischen Ringes auf die Lichtabsorption ist gering und nur durch die Anwesenheit der Carbonylgruppe in demselben bewirkt. Es findet keine Typänderung durch Einführung eines isocyclischen Ringes statt. Ein besonderer Einfluß wird hervorgerufen, wenn am γ-Kohlenstoffatom eine Glyoxylsäuremethylestergruppe eingeführt wird oder zwischen γ-Methinbrücke und 6-Stellung ein „anhydridischer Ring".

Auf Grund dieser Veränderung der Absorptionsspektren durch verschiedene Substitution kann geschlossen werden, daß den Purpurinen und den Rhodinen das gleiche Grundgerüst (Dihydroporphinsystem) zukommen muß und die Typveränderung der Absorptionskurven nur durch die Substituenten dieser Körper verursacht wird.

Die Absorptionskurven von Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6 sind deutlich voneinander verschieden. Es wird angenommen, daß beide Körper steroisomer sind und die Erklärung der spektralen Veränderung durch diese Isomerie diskutiert.

Auf Grund der verschiedenartigen Regelmäßigkeiten bei der Substitution von Carbonyl enthaltenden Gruppen, je nach dem Kern, an dem diese stattfindet, wird geschlossen, daß Kern III die „Dihydrostruktur" besitzt und dort die optisch aktiven Zentren ihren Sitz haben, wie das schon von H. Fischer angenommen wurde.

Zum Schlusse wird die Veränderung der Fluorescenz beim Übergang Porphin-Dihydroporphinsystem und die bei der Einführung von Magnesium in diese Systeme näher beschrieben und festgestellt, daß das Magnesium nur eine Rotverschiebung der Fluorescenzbanden hervorruft. Eine Änderung des Fluorescenzspektrums selbst wird nur durch die Vinylgruppe in 2-Stellung und durch die geänderte Kernstruktur im Dihydroporphinsystem bewirkt.

[1]) VI. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

Das Dihydroporphinsystem[1]), welches allen Chlorophyllderivaten der *a*- und *b*-Reihe sowie dem Chlorophyll selbst zugrunde liegt, unterscheidet sich nach H. Fischer und A. Stern[2]) dadurch vom Porphinsystem[3]), daß die Doppelbindung desselben zwischen 5- und 6-Stellung durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen aufgehoben ist. Alle natürlichen Derivate, die der Dihydroporphinreihe angehören, besitzen in 2-Stellung eine Vinylgruppe, so daß gegenüber den zugrunde liegenden Porphyrinen Isomerie besteht. Durch Aufhebung der Doppelbindung in Kern III des Porphinsystems wird die Lichtabsorption wesentlich beeinflußt. Die Absorptionskurven dieser Körper haben zunächst „Chlorintyp"[4]).

Die Feststellung des Einflusses verschiedenartigster Substitution im Dihydroporphinsystem auf die Lichtabsorption ist für die weitere Aufkärung der Beziehung zwischen Konstitution und Lichtabsorption dieser Körper von Bedeutung.

Wir haben deshalb zunächst weiterhin die Lichtabsorption des Rhodochlorin-dimethylesters (Chlorin *f*) gemessen. Dieses Rhodochlorin ist genau so gebaut wie Rhodoporphyrin XV[5]) und ist mit diesem isomer. Es unterscheidet sich vom Rhodoporphyrin XV nur dadurch, daß es als Grundgerüst das Dihydroporphinsystem besitzt, welches rein formal derart zustande kommt, daß zwei Wasserstoffe der Äthylgruppe in 2-Stellung des Rhodoporphyrin XV an die 5- und 6-Stellung unter Bildung einer Vinylgruppe verlegt werden.

Die Absorptionskurve dieses Rhodochlorin-dimethylesters zeigt ausgesprochenen „Chlorintyp". Der Vergleich dieser Absorptionskurve mit der des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters gibt wieder ein Beispiel für die große spektrale Veränderung, die durch das Auftreten des Dihydroporphinsystems gegenüber dem Porphinsystem hervorgerufen wird (Fig. 1). Jedoch wird hier der Vergleich dieser beiden Systeme dadurch kompliziert, daß beim Rhodoporphyrin der Porphyrintyp der Absorptionskurve sich durch den Einfluß der Carbonylgruppe in 6-Stellung geändert hat. Es herrschen ähnliche

[1]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 116, Fig. 16. [2]) Fischer, H. und Stern, A., Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 91. [3]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429, Fig. 8. [4]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 98, Fig. 9, Nr. 4. [5]) Rhodoporphyrin-XV-dimethylester ist ein 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-6-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr. [1])	Substanz	I Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum		V Maximum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
99	Pyrophäophorbid-*a*-monomethyl-ester-oxim	667·5	6·861	610	0·523	561	0·185	531	0·303	506	1·582
100	[2-Desvinyl]-pyrophäophorbid-*a*-monomethylester	657·5	5·810	602	0·777	553	0·303	532	1·100	501	1·070
101	Magnesiumsalz des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters	615	2·034	569	1·337	531	0·483				
102	Chlorin-p_6-trimethylester	670	4·666	615	0·538	562	0·214	530	0·681	498·5	1·120
103	Pseudochlorin-p_6-trimethylester	666	4·912	610	0·513	560	0·185	530	0·582	500	1·285
104	Rhodochlorin-dimethylester (Chlorin *f*)	666	5·879	610	0·542	557	0·220	528	0·507	498·5	1·280
105	Methylphäophorbid-b_7-trimethylester	654	3·756	599	0·763	553	0·620	519	1·257		
106	[3-Desmethyl]-3-formyl-purpurin-7-trimethylester (Purpurin *b*)	661	2·340	612	0·516	559	0·619	523	1·110		

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
99	Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester-oxim	627	0·342	584	0·109	547	0·119	528	0·291
100	[2-Desvinyl]-pyrophäophorbid-*a*-monomethylester			620	0·342	575	0·147	520	0·395
101	Magnesiumsalz des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters	587	0·430	541	0·412				
102	Chlorin-p_6-trimethylester	631	0·450	584	0·154	553	0·200	519	0·390
103	Pseudochlorin-p_6-trimethylester	626	0·395	582	0·125	549	0·155	519	0·360
104	Rhodochlorin-dimethylester (Chlorin *f*)	624	0·407	584	0·141	543	0·141	518	0·312
105	Methylphäophorbid-b_7-trimethylester	620	0·310	576	0·200	542	0·513		
106	[3-Desmethyl]-3-formyl-purpurin-7-trimethylester (Purpurin *b*)	627	0·445	585	0·288	547	0·522		

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Derivate fort. Siehe VI. Mittlg.: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

Verhältnisse wie beim Vergleich der Absorptionskurve des Methylphäophorbid *a* mit der des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters[1]).

Ausgehend vom Rhodochlorin-dimethylester kann man nun den Einfluß der γ-Substitution im Dihydroporphinsystem auf die Lichtabsorption untersuchen. Chlorin-e_4-dimethylester unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß das Wasserstoffatom der γ-Methinbrücke durch eine Methylgruppe ersetzt ist.

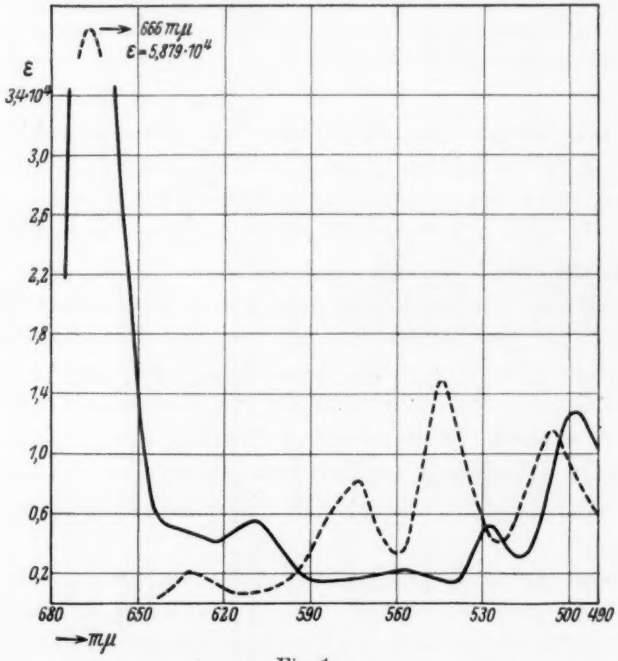


Fig. 1.

——— Rhodochlorin-dimethylester (Chlorin *f*)
– – – – Rhodoporphyrin-XV-dimethylester
} in Dioxan.

Die Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters unterscheidet sich nicht sehr stark von der des Chlorin-e_4-dimethylesters[2]) (Fig. 2). Durch den Eintritt der Methylgruppe an die γ-Methinbrücke wird eine Blau- und teilweise Rotverschiebung der Bandenmaxima der Absorptionskurve bewirkt, und zwar sind Bande I um

[1]) Siehe Fig. 10, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 102. Daß dort Dihydromethylphäophorbid *a* mit Phäoporphyrin-a_5-dimethylester verglichen wird ändert nichts am Gesagten, da der Einfluß der Vinylgruppe gering ist. [2]) Tabelle 1, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 83, Nr. 26.

3·5 mμ, Bande II um 3 mμ, Bande III um 2 mμ nach Blau verschoben, während Bande IV um 2 mμ und Bande V um 3·5 mμ gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima der Absorptionskurve des Rhodo-

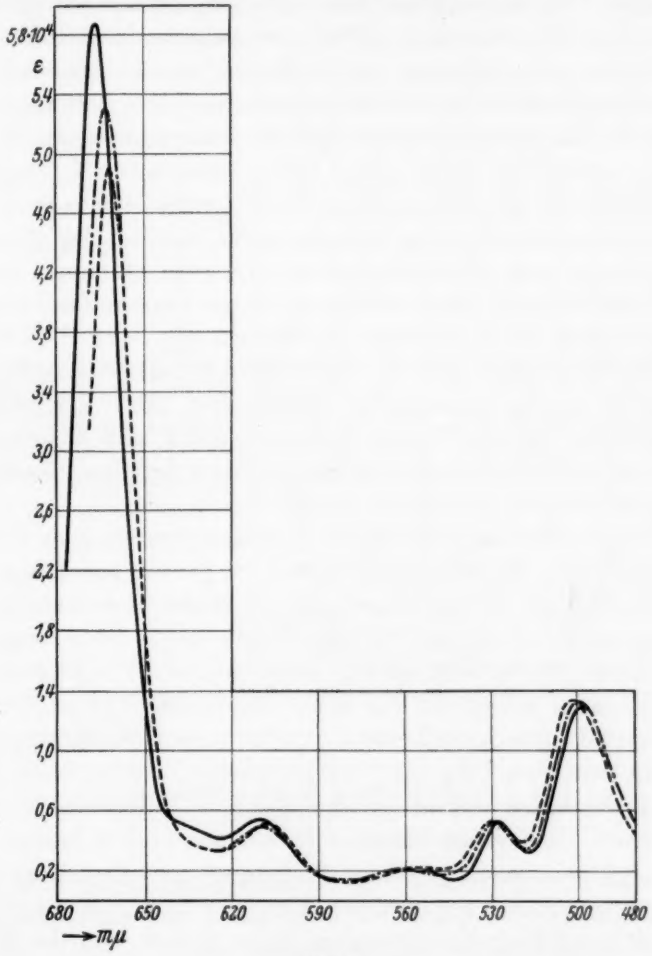


Fig. 2.
– · – · – Chlorin-e_6-trimethylester
– – – – Chlorin-e_4-dimethylester
——— Rhodochlorin-dimethylester
} in Dioxan.

chlorin-dimethylesters nach Rot verschoben sind. Mit Ausnahme der Bande I, die sich relativ stark erniedrigt hat (um $0{\cdot}938 \cdot 10^4$) haben sich die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima nur

wenig verändert. Es ist bezeichnend, daß auch hier bei der γ-Substitution wieder die Bande I am stärksten beeinflußt wird. Wir haben bereits allgemein festgestellt, daß bei verschiedenartiger Substitution im Dihydroporphinsystem vor allem, oft ausschließlich, die Bande I der entsprechenden Absorptionsspektren beeinflußt wird[1]).

Chlorin-e_6-trimethylester kann aufgefaßt werden als ein Rhodochlorin-dimethylester, dessen Wasserstoffatom der γ-Methinbrücke durch eine Essigsäuremethylestergruppe ersetzt worden ist. Die Absorption desselben wurde schon früher beschrieben[2]). Gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima der Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters ist das Maximum der Bande I des Chlorin-e_6-trimethylesters nach Blau verschoben, und zwar um 2 mμ, dagegen das der Bande III um 2 mμ, der Bande IV um 1 mμ und der Bande V um 1·5 mμ nach Rot, während die Maxima der Banden II sich an gleicher Stelle befinden (Fig. 2). Die molaren Extinktionskoeffizienten sind relativ wenig voneinander verschieden. Der Vergleich der Absorptionskurven von Chlorin-e_4-dimethylester und Chlorin-e_6-trimethylester ist ebenfalls gleichzeitig in Fig. 2 gegeben. Auch diese beiden Kurven sind nur relativ wenig verschieden.

Es zeigt sich also, daß durch γ-Substitution mit „normalen" Substituenten im Dihydroporphinsystem im ganzen genommen kein großer Einfluß auf die Lichtabsorption ausgeübt wird, während dies im Porphinsystem wohl der Fall ist („Phyllotyp"). Die Absorptionskurven dieser Derivate haben alle ausgesprochenen „Chlorintyp".

Führt man jedoch in den Rhodochlorin-dimethylester an die γ-Methinbrücke rein formal eine Glyoxylsäuremethylestergruppe ein, so kommt man zum Purpurin-7-trimethylester, welcher beim Abbau von Phäophorbid *a* mit propylalkoholischem Kali über die zuerst entstehenden „unstabilen Chlorine"[3]) erhalten werden kann[4]).

Die Absorptionskurve dieses Purpurin-7-trimethylesters wurde von uns bereits früher angegeben[5]). Vergleicht man nun dieselbe mit der des Rhodochlorin-dimethylesters, so zeigt sich, daß der Einfluß einer Glyoxylsäuremethylestergruppe am γ-Kohlenstoffatom sehr groß ist (Fig. 3). Das ganze Spektrum wird verbreitert, die Banden-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 107. [2]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 83, Tabelle 1, Nr. 27. [3]) Die Konstitution derselben ist noch nicht völlig aufgeklärt. [4]) Fischer, H., Gottschaldt, W. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **498** (1932) 194. [5]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 92, Tabelle 1, Nr. 82.

maxima werden stark nach Rot verlagert, und zwar Bandenmaximum I um 14 mμ gegenüber dem entsprechenden der Absorptionskurve des Rhodochlorins, Maximum III um 13 mμ und das der Bande IV um 4·5 mμ gegenüber dem entsprechenden Maximum IV bzw. V der Absorptionskurve des Rhodochlorins. Die Bande II ist sehr verflacht, so daß das Maximum derselben nur ungefähr angegeben werden kann und Bande III des Rhodochlorinspektrums hat keine entsprechende mehr im Absorptionsspektrum des Purpurin 7.

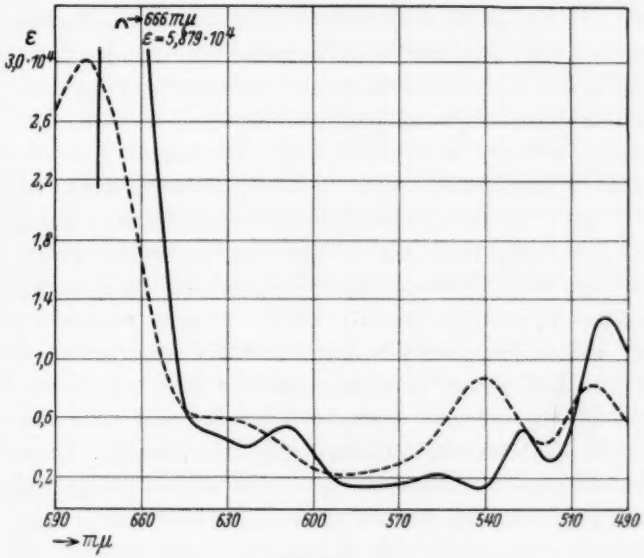


Fig. 3.

——— Rhodochlorin-dimethylester (Chlorin f) } in Dioxan.
– – – – Purpurin-7-trimethylester }

Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich außerordentlich erniedrigt (um $2{\cdot}854 \cdot 10^4$).

Der Einfluß dieser Ketogruppe der Glyoxylsäuremethylestergruppe am γ-Kohlenstoffatom im Dihydroporphinsystem ist ähnlich wie der einer frei sich auswirkenden Carbonylgruppe (Formylgruppe usw.) am γ-Kohlenstoffatom, wie wir am Beispiel des Chloroporphyrin-e_5-dimethylesters (verestert mit Diazomethan[1])) gezeigt haben.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 324, Tabelle 1, Nr. 32; siehe auch S. 323, Fig. 1.

Ein besonderer, interessanter Körper ist der Chlorin-p_6-trimethylester, der einen Rhodochlorin-dimethylester darstellt, an dessen γ-Methinbrücke eine Carbomethoxygruppe haftet. Er ist also isomer mit Rhodoporphyrin-(XV)-γ-carbonsäure-trimethylester, von dem er sich nur durch das zugrunde liegende Dihydroporphingerüst und die Vinylgruppe in 2-Stellung unterscheidet.

Chlorin p_6 erhält man aus Purpurin 18 mittels hydrolysierender Agenzien[1]) und es kann wieder in dieses übergeführt werden. Neben diesem Chlorin p_6 existiert jedoch noch ein Pseudochlorin p_6, welches direkt aus Phäophorbid *a* durch Luftoxydation in alkalischem Medium erhalten werden kann und welches genau die gleiche Formel besitzt wie Chlorin p_6. Beide, Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6 unterscheiden sich jedoch insofern grundlegend, als ersteres nach H. Fischer und A. Stern[2]), welche die optische Aktivität dieser Körper erstmalig beobachteten, rechtsdrehend ist ($+185°$), letzteres aber linksdrehend ($-122°$). Auch in den Schmelzpunkten sind beide verschieden und der Mischschmelzpunkt gibt Depression[3]). Beide geben bei der Isomerisation mit Jodwasserstoff—Eisessig, wie zu erwarten, Rhodoporphyrin-(XV)-γ-carbonsäuren, welche jedoch wieder verschieden sind und deren Mischschmelzpunkt ebenfalls Depression zeigt[4]).

Man könnte zuerst vermuten, daß es sich bei beiden Körpern, dem Chlorin p_6 und dem Pseudochlorin p_6, da beide verschiedene Drehrichtung zeigen, um optische Antipoden handelt. Diese Möglichkeit schaltet jedoch insofern aus, da heute sowohl theoretisch als auch praktisch angenommen werden darf, daß die skalaren Eigenschaften der optischen Antipoden vollkommen gleich sein müssen. (Im Gegensatz zu den vektoriellen, welche verschieden sein können.) Sie müßten gleichen Schmelzpunkt, gleiche Drehung, natürlich im umgekehrten Sinne, gleiche Löslichkeit und dergleichen besitzen. Dies ist nicht der Fall[5]).

---

[1]) Fischer, H., Gottschaldt, W. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **498** (1932) 194. [2]) Fischer, H. und Stern, A., loc. cit. [3]) Fischer, H., Gottschaldt, W. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **498** (1932) 194. Neuerdings bestätigt, Fischer, H. und Kahr, unveröffentlicht. [4]) Die Absorption dieser Körper wird für das vorliegende Problem von besonderem Interesse sein. [5]) Auch ein älteres Präparat von Pseudochlorin-p_6-trimethylester besaß einen Drehwert von $-128°$ (gegen $-122°$ des anderen Präparates). Die Werte für Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6 liegen außerhalb der Fehlergrenze voneinander verschieden. Beide sind im gleichen Lösungsmittel und bei gleicher Temperatur untersucht, so daß eine eventuelle Änderung der Drehrichtung durch den Einfluß

Von H. Fischer wurde angenommen, daß es sich um Stereoisomere handelt.

Betrachtet man nun zunächst die Absorptionskurve des Chlorin-p_6-trimethylesters, so zeigt sich, daß der Effekt, hervorgerufen durch den Einbau einer Carbomethoxygruppe an das γ-Kohlenstoffatom im Rhodochlorin-dimethylester, auf die Lichtabsorption nicht viel größer ist und in der gleichen Richtung liegt als der durch Einbau einer Methyl- bzw. Essigsäuremethylestergruppe zu bemerkende. (Wobei formal Chlorin e_4 bzw. Chlorin e_6 gebildet wird.) Die Absorptionskurve hat reinen „Chlorintyp".

Gegenüber der Lage der Bandenmaxima der Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters haben sich die Bande I der Kurve des Chlorin-p_6-trimethylesters um 4 mμ, Bande II um 5 mμ, Bande III um 5 mμ und Bande IV um 2 mμ nach Rot verschoben, während Banden V sich an gleicher Stelle befinden. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich sehr stark erniedrigt (um $1{\cdot}213 \cdot 10^4$), gemäß der Tatsache, daß nunmehr γ-Substitution mit einer Carbonyl enthaltenden Gruppe vorliegt. Die molaren Extinktionskoeffizienten der anderen Banden sind nicht sehr voneinander verschieden (Fig. 4).

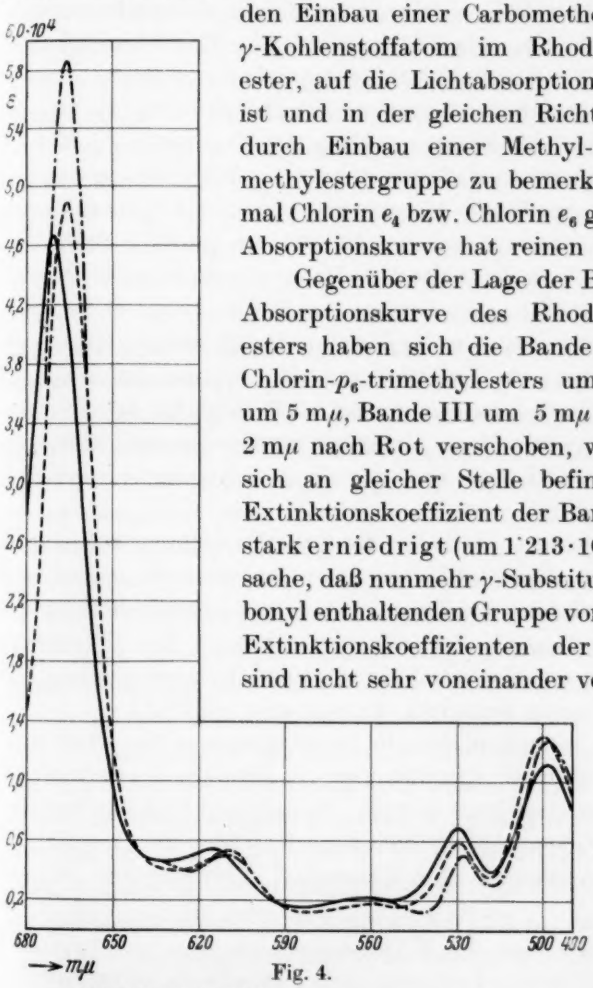


Fig. 4.

——— Chlorin-p_6-trimethylester
– – – – Pseudochlorin-p_6-trimethylester
–·–·– Rhodochlorin-dimethylester (Chlorin *f*)
} in Dioxan.

Es herrschen auch hier wieder bei der γ-Substitution mit einer Carbomethoxygruppe im Dihydroporphinsystem ähnliche Verhältnisse wie bei einer derartigen Substitution

verschiedenen Lösungsmittels bzw. Temperatur ausgeschlossen ist. (Siehe Tschugaeff, L., Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 2244. Patterson und Forsyth, J. chem. Soc. London **103** (1913) 2263, Vorzeichenwechsel bei Milchsäure.)

im Porphinsystem, wie von uns am Beispiel Rhodoporphyrin-XV-dimethylester und Rhodoporphyrin-(XV)-γ-carbonsäure-trimethylester[1]) gezeigt wurde. Mit dem Unterschied natürlich, daß im Porphinsystem stets Bande III, im Dihydroporphinsystem dagegen die Bande I der Absorptionsspektren besonders beeinflußt werden.

Vergleicht man nun die Absorptionskurve des Chlorin-p_6-trimethylesters mit der des Pseudochlorin-p_6-trimethylesters, so zeigt sich, daß beide deutlich voneinander verschieden sind (Fig. 4). Gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima der Absorptionskurve des Chlorin-p_6-trimethylesters sind Bande I des Pseudochlorin-p_6-trimethylesters um 6 mμ, Bande II um 5 mμ, Bande III um 2 mμ nach Blau verschoben, während Banden IV sich an gleicher Stelle befinden und Bande V um 1·5 mμ nach Rot verschoben ist.

Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I und V hat sich gegenüber den entsprechenden der Banden des Chlorin-p_6-trimethylesters etwas erhöht. Im Vergleich mit der Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters ergibt sich, daß diejenige des Pseudochlorin-p_6-trimethylesters dieser ähnlicher ist wie die des Chlorin-p_6-trimethylesters. Beide Körper sind mittels ihrer Absorptionsspektren leicht zu unterscheiden.

Weiterhin folgt also, daß der Einfluß der γ-Substitution mit einer Carbomethoxygruppe im Dihydroporphinsystem gering ist und keine besondere Änderung des Typs der Absorptionskurve hervorruft.

Die Verschiedenheit der Absorptionskurven des Chlorin-p_6-trimethylesters und des Pseudo-chlorin-p_6-trimethylesters spricht zunächst dafür, daß beide irgendwie stereoisomer sind[2]).

Es ist dabei zu bemerken, daß alle bis jetzt untersuchten Derivate des Chlorophylls nach H. Fischer und A. Stern[3]) linksdrehend sind, mit Ausnahme eben jener Körper, die aus dem linksdrehenden Phäophorbid *a* mittels propylalkoholischem Kali über die „unstabilen Chlorine" entstehen, nämlich dem Purpurin 7, Phäopurpurin 18 und

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 420, Fig. 6. [2]) Im allgemeinen absorbieren z. B. die cis-Formen der Äthylenderivate schwächer wie die trans-Formen (z. B. bei Maleinsäure—Fumarsäure oder Citraconsäure—Mesaconsäure). Bezüglich der verschiedenen Absorption von cis- bzw. trans-Stilben siehe: Smakula, A. und Wassermann, A., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 353; Dihydro-*a*-tricyclopentadien-cis-(bzw. trans-)dibromid siehe: Donle, H. L., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 146; auch Syn- und Antidiazotate unterscheiden sich in ihrer Absorption: Dobble, J. J. und Tinkler, Ch. K., J. chem. Soc. London **87** (1905) 273. [3]) Fischer, H. und Stern, A., loc. cit.

Chlorin p_6, welche rechtsdrehend sind. Auch daraus ergibt sich die von H. Fischer und A. Stern festgestellte außerordentlich schwere Racemisierbarkeit dieser Substanzen[1]). Durch Luftoxydation von linksdrehendem Phäophorbid *a* in alkalischer Lösung entsteht aber anderseits direkt Pseudochlorin p_6, welches wie erwähnt, noch linksdrehend ist. Rechtsdrehung wird also in dieser Körperklasse zunächst nur über die „unstabilen Chlorine" erzeugt. Man könnte daraus schließen, daß die maßgebenden Substituenten des Purpurin 7 und Phäopurpurin 18 die gleiche räumliche Lage haben wie die des Chlorin p_6. Es ist aber andererseits zu bedenken, daß Änderung der Drehrichtung allein schon durch die Veränderung der Absorption und deren Beitrag zur Drehung, der hier zunächst überhaupt nicht überblickbar ist, hervorgerufen werden kann.

Durch die Umwandlung von Chlorin p_6 in Phäopurpurin 18 wird das Spektrum außerordentlich stark verändert (Fig. 5). Die Absorption von Phäopurpurin-18-monomethylester haben wir bereits früher beschrieben[2]). Die Absorptionskurve desselben besitzt an sich noch „Chlorintyp". Die Bandenmaxima sind gegenüber denen der Absorptionskurve des Chlorin-p_6-trimethylesters jedoch nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 28 mμ, Bande II um 19 mμ, Bande III um 25 mμ, Bande IV um 12 mμ und Bande V um 7·5 mμ. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Bande I und IV haben sich erhöht, besonders hier der der Bande IV (um $1{\cdot}504 \cdot 10^4$).

Durch den „anhydridischen Ring" zwischen 6-Stellung und γ-Kohlenstoffatom wird also im Dihydroprophinsystem eine große Veränderung der Lichtabsorption hervorgerufen. Die Veränderung ist jedoch nicht so groß wie in der Porphinreihe. Dort wird durch Einführung eines derartigen „anhydridischen Ringes" der Typ der Absorptionskurve vollständig geändert („Anhydridtyp"), wie wir am Beispiel des mit Phäopurpurin 18 isomeren Rhodoporphyrin-(XV)-γ-carbonsäure-anhydrid-methylester gezeigt haben[3]). Dieser Körper besitzt schon rein äußerlich grüne Farbe.

Aus der Analogie des großen Einflusses derartiger konstitutioneller Veränderungen auf die Lichtabsorption im Porphin- und Dihydro-

[1]) Schwere Racemisierbarkeit ist auch bei anderen optisch aktiven Substanzen zu beobachten. So ist z. B. Weinsäurediisobutylester selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 200° nicht racemisierbar. [2]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 92, Tabelle 1, Nr. 81. [3]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 122, Fig. 20.

porphinsystem[1]) läßt sich schließen, daß die besondere Veränderung des „Chlorintyp" bei den Purpurinen nur durch den andersgearteten chromophoren Einfluß der betreffenden substituierten Gruppen ver-

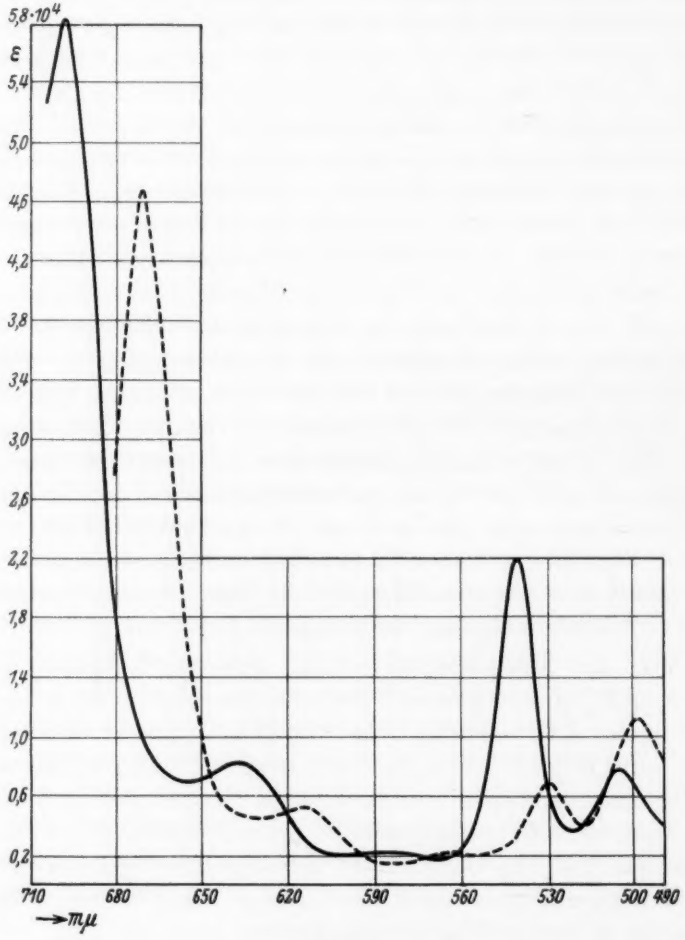


Fig. 5.

——— Phaeopurpurin-18-monomethylester
- - - - Chlorin-p_6-trimethylester
} in Dioxan.

[1]) Wie gezeigt: beim Purpurin-7-trimethylester bzw. Chloroporphyrin-e_5-dimethylester (verestert mit Diazomethan), Chlorin p_6 bzw. Rhodoporphyrin-(XV)-γ-carbonsäure und hier bei Purpurin 18 bzw. Rhodoporphyrin-(XV)-γ-carbonsäure-anhydrid.

ursacht ist, und daß die Kernstruktur des Dihydroporphinsystems selbst auch den Purpurinen zukommt.

Die Erhöhung der Banden ist hier zweifellos auf die Anwesenheit der Carbonylgruppen im anhydridischen Ring im Dihydroporphinsystem zurückzuführen. Das geht weiterhin daraus hervor, daß die Bande IV der Absorptionskurven mit „Chlorintyp" von Derivaten des Dihydroporphinsystems, welche einen isocyclischen Ring zwischen 6-Stellung und γ-Kohlenstoffatom (mit Carbonylgruppe am Kohlenstoffatom 9) tragen, sich relativ stark erhöht, gegenüber den Banden IV der Absorptionskurven solcher Derivate, welche nur in 6-Stellung und an der γ-Methinbrücke substituiert sind[1]).

Daraus geht hervor, daß der Einfluß des isocyclischen Ringes im Dihydroporphinsystem auf die Lichtabsorption gering und nur durch die Anwesenheit der Carbonylgruppe in 9-Stellung bedingt ist.

Vergleicht man weiterhin die Absorptionskurve des Methylphäophorbid *a* mit der des Pyrophäophorbid *a*[2]), so zeigt sich, daß eine weitere Substitution im isocyclischen Ring des Dihydroporphinsystems an Kohlenstoff 10 z. B. mit einer Carbomethoxygruppe (dadurch unterscheiden sich erwähntes Methylphäophorbid *a* von Pyrophäophorbid *a*) einen sehr geringen Einfluß auf die Lichtabsorption besitzt.

Eine weitere Substitution im isocyclischen Ring des Methylphäophorbid *a* durch Ersetzen des zweiten Wasserstoffatoms in 10-Stellung durch z. B. eine Acetoxygruppe (10-Acetoxy-methylphäophorbid *a*) ergibt ebenfalls nur einen sehr geringen Einfluß auf die Lichtabsorption (z. B. im Vergleich mit Methylphäophorbid *a* und Pyrophäophorbid *a*)[3]).

Der Einfluß einer Carbomethoxygruppe in 6-Stellung bei gleichzeitiger γ-Substitution ist ebenfalls gering, wie aus dem Vergleich der Absorptionskurven des Dihydro-chlorin-e_4-dimethylester und des Dihydro-phyllochlorin-monomethylesters hervorgeht[4]). Der Vergleich der Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters mit der des Pyrrochlorinmonomethylesters wird den Einfluß der Carbomethoxygruppe bei freier γ-Methinbrücke ergeben[5]).

[1]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 98, Fig. 8, den Vergleich der Absorptionskurven von Chlorin e_4, Chlorin e_6 und Pyrophäophorbid *a*. [2]) Loc. cit., S. 99. [3]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 328, Fig. 3. [4]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 118, Fig. 18. [5]) Mit der Bestimmung der Lichtabsorption dieses Körpers sind wir beschäftigt.

Es zeigt sich also allgemein, daß so verschiedenartige Substitution im Dihydroporphinsystem auf die Lichtabsorption nur einen geringen Einfluß ausübt. Ein größererer Einfluß zeigt sich nur dann, wenn besonders chromophore Gruppen auftreten, wie z. B. im „anhydridischen Ring", durch Einführung einer sich frei auswirkenden Carbonylgruppe am γ-Kohlenstoffatom (Glyoxylsäuremethylestergruppe) oder durch Eintritt einer Vinylgruppe in irgendeine Stellung des Dihydroporphinsystems (vornehmlich in 2-Stellung), worauf wir schon früher hingewiesen haben[1]).

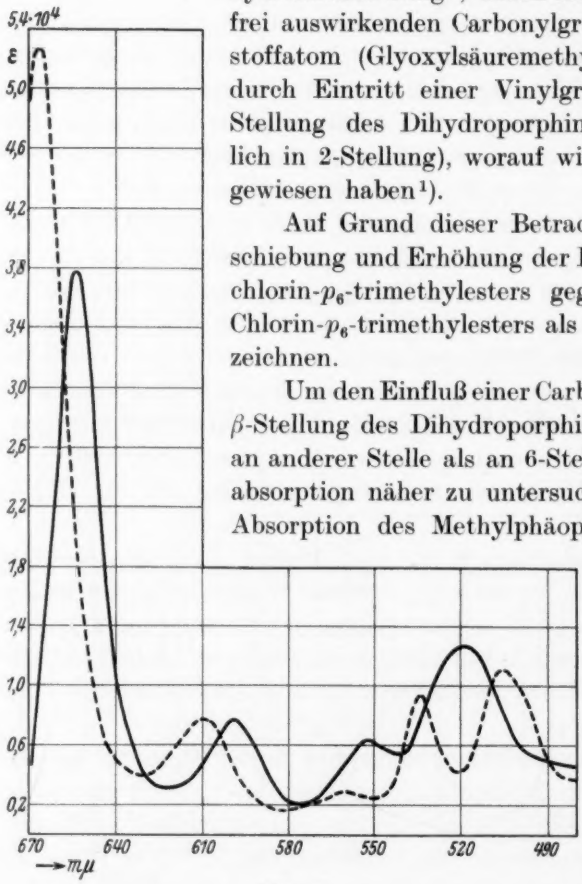


Fig. 6.
Methylphaeophorbid-b_7-trimethylester | in Dioxan.
Methylphaeophorbid a |

Auf Grund dieser Betrachtung ist die Verschiebung und Erhöhung der Banden des Pseudochlorin-p_6-trimethylesters gegenüber denen des Chlorin-p_6-trimethylesters als relativ groß zu bezeichnen.

Um den Einfluß einer Carbomethoxygruppe in β-Stellung des Dihydroporphinsystems, und zwar an anderer Stelle als an 6-Stellung auf die Lichtabsorption näher zu untersuchen, haben wir die Absorption des Methylphäophorbid-b_7-trimethylesters gemessen. Dieser Körper ist genau so gebaut wie Methylphäophorbid a, besitzt aber an Stelle der Methylgruppe in 3-Stellung eine Carbomethoxygruppe.

Die Absorptionskurve hat sich nun gegenüber der des Methylphäophorbid a durch den Eintritt dieser Carbomethoxygruppe grundlegend geändert. Sie besitzt „Rhodintyp"[2]) (Fig. 6), während die des Methylphäophorbid a „Chlorintyp" aufweist.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 331. [2]) Siehe auch Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 98, Nr. 5.

Dieser Körper besitzt also bereits spektral den Typ der Absorptionskurven der Körper der *b*-Reihe, die sich von denen der *a*-Reihe ja nur durch die Formylgruppe in 3-Stellung unterscheiden. Die Carbomethoxygruppe ruft also bereits diesen Typ hervor, wenn auch nicht so charakteristisch ausgeprägt wie beim Vorliegen einer Formylgruppe, welche natürlich einen größeren chromophoren Charakter besitzt. Diese Typänderung ist aber verständlich, denn die Carbomethoxygruppe stellt ebenfalls eine Carbonyl enthaltende Gruppe dar.

Es ist damit bewiesen, daß nur Carbonylgruppen den „Rhodintyp" hervorrufen und derselbe nicht etwa durch eine Änderung der Kernstruktur bewirkt wird[1]). Aus den Absorptionskurven der Dihydrokörper der *b*-Reihe, bei denen die Vinylgruppe in 2-Stellung zur Äthylgruppe hydriert ist und welche ebenfalls noch reinen „Rhodintyp" haben, geht hervor, daß die Vinylgruppe keinen Einfluß auf den Typ der Absorptionskurve ausübt.

Es sind hier also im Dihydroporphinsystem ähnliche Verhältnisse wie im Porphinsystem. Auch dort wird, wie wir zeigten, durch Carbonylgruppen der Typ der Absorptionskurven vollkommen geändert (vom „Ätiotyp" zum „Rhodotyp") und man kann den „Rhodintyp" einfach als „Rhodotyp der *b*-Reihe" bezeichnen.

Es ist jedoch zu bemerken, daß eine Carbomethoxygruppe im Dihydroporphinsystem, wenn diese sich in 6-Stellung, bei gleichzeitiger γ-Substitution, befindet, nur einen geringen Einfluß ausübt[2]). Es tritt keine Typänderung ein. Das gleiche ist der Fall beim Vergleich von Rhodochlorin mit Pyrrochlorin. Auch hier wird durch den Eintritt der Carbomethoxygruppe in 6-Stellung keine Typänderung hervorgerufen. Es besteht lediglich eine Erhöhung der Bande IV und I. Wir werden darüber demnächst ausführlicher berichten.

Außer dieser Typänderung der Absorptionskurve beim Eintritt einer Carbomethoxygruppe an Stelle der Methylgruppe in 3-Stellung des Methylphäophorbid *a* wird Bande I außerordentlich erniedrigt (um $1{\cdot}520 \cdot 10^4$) und um 12 mμ nach Blau verschoben. Diese Tatsache ist ja ebenfalls charakteristisch für die Ausbildung des „Rhodintyp".

[1]) Daß diese Carbonylgruppen mittelbar auch das Elektronengerüst des ganzen Systems beeinflussen ist selbstverständlich. Es wird jedoch erst bei Aufstellung einer Elektronenformel darauf Rücksicht zu nehmen sein. [2]) Siehe Dihydrochlorin-e_4-dimethylester und Dihydro-phyllochlorin-monomethylester.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Methylphäophorbid-b_7-trimethylesters mit der des Methylphäophorbid b[1]), so zeigt sich nun, daß beide „Rhodintyp" haben (Fig. 7). Infolge des größeren Einflusses der Formylgruppe gegenüber der Carbomethoxygruppe in der Dihydroporphinreihe auf die Lichtabsorption ist Bande I der Absorptionskurve des Methylphäophorbid b um 1·5 mμ nach Blau, Bande II um 1 mμ, Bande III um 2 mμ und Bande IV um 6 mμ

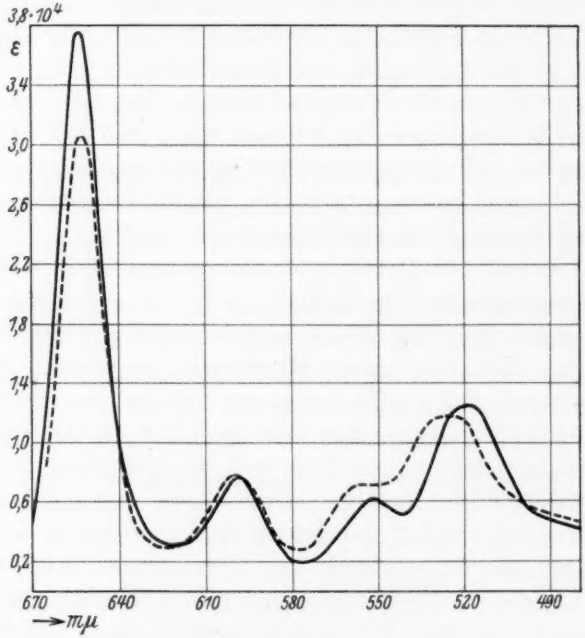


Fig. 7.
——— Methylphaeophorbid-b_7-trimethylester
- - - - Methylphaeophorbid b
} in Dioxan.

nach Rot gegenüber den Banden der Absorptionskurve des Methylphäophorbid-b_7-trimethylesters verschoben. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich weiter erniedrigt.

Der Einfluß derartiger Carbonyl enthaltender Gruppen auf die Lichtabsorption im Dihydroporphinsystem ist also sehr groß und durchaus nicht immer in gleicher Richtung liegend. Er ist sehr ver-

[1]) Dieses besitzt in 3-Stellung eine Formylgruppe, während Methylphäophorbid b_7 an dieser Stelle eine Carbomethoxygruppe trägt.

schieden und abhängig davon, an welchem Kern des Dihydroporphinsystems diese Gruppen eingeführt worden sind (Kern II oder III).

Durch Einführung einer Formylgruppe in die 3-Stellung des Purpurin-7-trimethylesters erhält man formal Purpurin *b* ([3-Desmethyl]-3-formylpurpurin-7-trimethylester). Purpurin-7-trimethylester besitzt, wie bereits erwähnt, an der γ-Methinbrücke eine Glyoxylsäuremethylestergruppe.

Der Eintritt einer Formylgruppe in dieses Purpurin hat nun wieder einen großen Einfluß auf die Absorption. In Fig. 8 sind beide

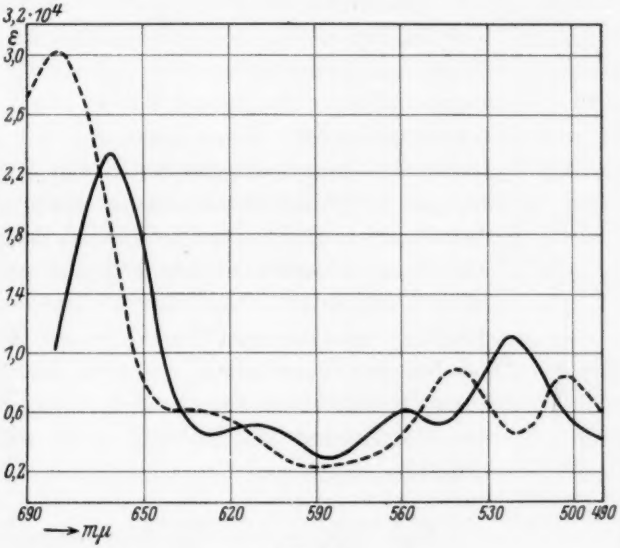


Fig. 8.
——— Purpurin-*b*-trimethylester
- - - - Purpurin-7-trimethylester
} in Dioxan.

Absorptionskurven wiedergegeben. Bande I des Absorptionsspektrums des Purpurin-*b*-trimethylesters ist um 19 mμ nach Blau verschoben und der molare Extinktionskoeffizient derselben hat sich erniedrigt. Bande III ist dagegen um 18 mμ und Bande IV um 20 mμ nach Rot verschoben. Der Einfluß der Formylgruppe bleibt auch hier also der gleiche wie bei den anderen Derivaten des Dihydroporphinsystems.

Wir haben bereits weiter oben festgestellt, daß der Einfluß des isocyclischen Ringes in der Dihydroporphinreihe auf die Lichtabsorption gering und nur durch Anwesenheit der Carbonylgruppe derselben

in 9-Stellung bedingt ist[1]). Die Carbonylgruppe im isocyclischen Ring verursacht keine Veränderung des Typs der Absorptionskurven, im Gegensatz zu einer solchen Gruppe in 3-Stellung (an Kern II), durch welche sofort „Rhodintyp" hervorgerufen wird.

Wir haben die Absorption des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesteroxims bestimmt, um den Einfluß der Oximierung der Carbonylgruppe des isocyclischen Ringes bei Abwesenheit einer Formylgruppe in 3-Stellung festzustellen.

Durch diese Oximierung wird nun wieder eine $C=N$-Gruppe ins Dihydroporphinsystem eingeführt und demgemäß wird der molare Extinktionskoeffizient der Bande I sehr stark erhöht (um $1{\cdot}683 \cdot 10^4$). Diese Erhöhung der Bande I haben wir bereits allgemein bei der Oximierung festgestellt[2]). Interessanterweise bleibt die Lage derselben an gleicher Stelle wie die der Bande I der Absorptionskurve des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters. Gegenüber den Bandenmaxima desselben sind die des Oxims (eben mit Ausnahme der Bande I) verschoben, und zwar Bande II um 1 mμ, Bande III um 2 mμ nach Rot und Bande IV um 4·5 mμ und Bande V um 1 mμ nach Blau (Fig. 9).

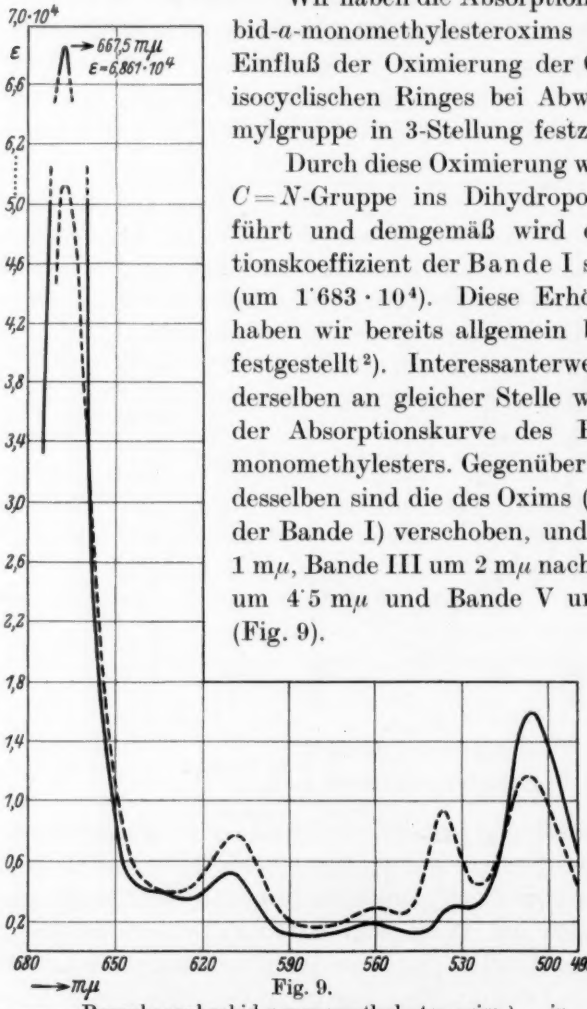


Fig. 9.
Pyrophaeophorbid-*a*-monomethylester-oxim | in
Pyrophaeophorbid-*a*-monomethylester | Dioxan.

Der Typ der Absorptionskurve bleibt aber noch erhalten. Die des Oxims besitzt wie die des Pyrophäophorbid *a* selbst „Chlorintyp".

Die Lichtabsorption eines Dihydroporphins mit einer freien Me-

[1]) Dasselbe ist in der Porphinreihe der Fall beim Einführen eines isocyclischen Ringes ins Porphinsystem, jedoch sind die Effekte hier bedeutend größer.

[2]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 109.

thingruppe in β-Stellung wurde bis jetzt noch nicht bestimmt. Um gleichzeitig weiter den Einfluß einer Vinylgruppe auf die Absorption im Dihydroporphinsystem näher festzustellen, haben wir die Absorption des [2-Desvinyl]-pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters gemessen. Dieser Ester ist genau so gebaut wie Pyrophäophorbid *a*, nur daß die Vinylgruppe in 2-Stellung vollkommen entfernt ist, so daß hier eine freie Methingruppe sich befindet.

Vergleicht man die Absorptionskurve dieses Dihydroporphins mit der des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters, so zeigt sich, daß der Typ der Absorptionskurve erhalten geblieben ist („Chlorintyp"). Die Bandenmaxima derselben sind durch die Eliminierung der Vinylgruppe gegenüber denen der Absorptionskurve des mit Vinyl substituierten Derivates wie zu erwarten nach Blau verlagert, und zwar Bande I um 10 mμ, Bande II um 7 mμ, Bande III um 6 mμ, Bande IV um 3·5 mμ und Bande V um 6 mμ (Fig. 10).

Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich erhöht, und zwar um 0·632 · 10^4. Diese Tatsache ist sehr bemerkenswert, denn bei der Hydrierung der Vinylgruppe zur Äthylgruppe im Dihydroporphinsystem erniedrigt sich die Bande I.

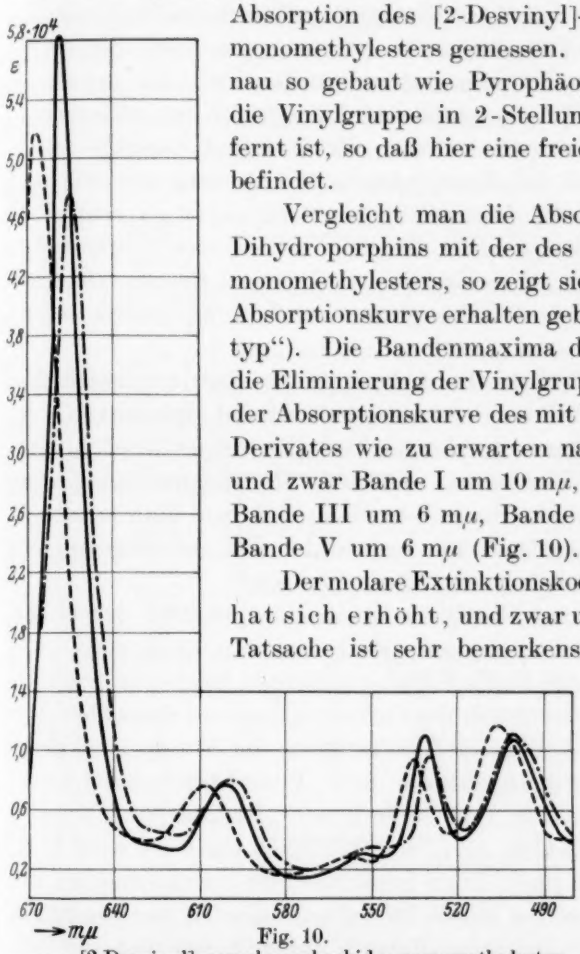


Fig. 10.
——— [2-Desvinyl]-pyrophaeophorbid-*a*-monomethylester.
– – – – Pyrophaeophorbid-*a*-monomethylester.
– · – · – Dihydro-methylphaeophorbid *a*.

Betrachtet man daher die Absorptionskurve des Dihydro-methylphäophorbid *a*[1]) mit der des [2-Desvinyl]-pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters, so zeigt sich, daß die Bandenmaxima durch die Elimi-

[1]) Der Vergleich von Methylphäophorbid *a*, das ja an sich an Kohlenstoff 10 eine Carbomethoxygruppe besitzt, mit Pyrophäophorbid *a* ist erlaubt, da diese Gruppe an Kohlenstoff 10 keinen Einfluß auf die Absorption besitzt.

nierung der Äthylgruppe in 2-Stellung nach Rot verschoben sind. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich erhöht (Fig. 10).

Es folgt daraus, daß durch Entstehung einer freien Methingruppe in β-Stellung des Dihydroporphinsystems zwar eine Blauverschiebung der Bandenmaxima hervorgerufen wird, die auf Grund des Verschwindens der chromophoren Vinylgruppe zu erwarten ist, daß aber weiterhin eine Erhöhung der Bande I bewirkt wird.

Um den Einfluß der Formylgruppe in 3-Stellung des Dihydroporphinsystems auf die Lichtabsorption noch näher zu zeigen, sei nochmals auf die Absorption der Rhodine, die wir bereits beschrieben haben[1]), hingewiesen. Die Rhodine sind formal einfach Chlorine, deren Methylgruppe in 3-Stellung durch eine Formylgruppe ersetzt worden ist.

Durch den Einfluß der Formylgruppe wird hier gegenüber dem zugrunde liegenden Chlorin in extremem Maße „Rhodintyp" der Absorptionskurven hervorgerufen[2]). Der „Rhodintyp" der Absorptionskurve bleibt auch erhalten, wenn man die Carbomethoxygruppe des Rhodin-g_5-dimethylesters in 6-Stellung entfernt. Man kommt so zum Rhodin-g_3-monomethylester. Es tritt dabei im ganzen genommen nur eine geringe Änderung der Absorption ein[3]).

Auch hier bei den Rhodinen ist also der Einfluß der Carbomethoxygruppe in 6-Stellung auf die Lichtabsorption gering.

Der relativ geringe Einfluß des isocyclischen Ringes im Dihydroporphinsystem, der nur durch die Carbonylgruppe in demselben hervorgerufen wird, geht auch aus dem Vergleich der Absorptionskurven von Rhodin-g_3-monomethylester[4]) und Pyrophäophorbid-*b*-monomethylester[5]) hervor (Fig. 11). Beide haben „Rhodintyp". Bande I des Pyrophäophorbid *b* ist um 5 mμ, Bande II um 6 mμ nach Rot, Bande III um 9 mμ nach Blau gegenüber der entsprechenden des Rhodin g_3 verschoben und Bande IV befindet sich an gleicher Stelle. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich erhöht ($1{\cdot}032 \cdot 10^4$).

Zusammenfassend kann man nun sagen, daß der Einfluß verschiedenartigster Substitution im Dihydroporphinsystem auf die

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 333, Fig. 6. [2]) Loc. cit. [3]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 436, Fig. 15. [4]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 406, Tabelle 1, Nr. 53. [5]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **174** (1936) 324, Tabelle 1, Nr. 40.

Lichtabsorption zum Teil sehr stark variiert. Vinylgruppen rufen eine Verschiebung der Bandenmaxima der Absorptionskurven und zuweilen eine Erhöhung der Banden hervor. Der Typ der Absorptionskurven wird in keiner Weise verändert. Desgleichen ist der Einfluß des isocyclischen Ringes gering und nur durch die normalen chromophoren Eigenschaften der sich in diesem befindenden Carbonylgruppe bedingt. Großen Einfluß übt eine Carbonylgruppe in 3-Stellung aus. Durch Einführung einer solchen wird der Typ der Absorptionskurven geändert, es entsteht „Rhodintyp". Dabei findet eine Blauver-

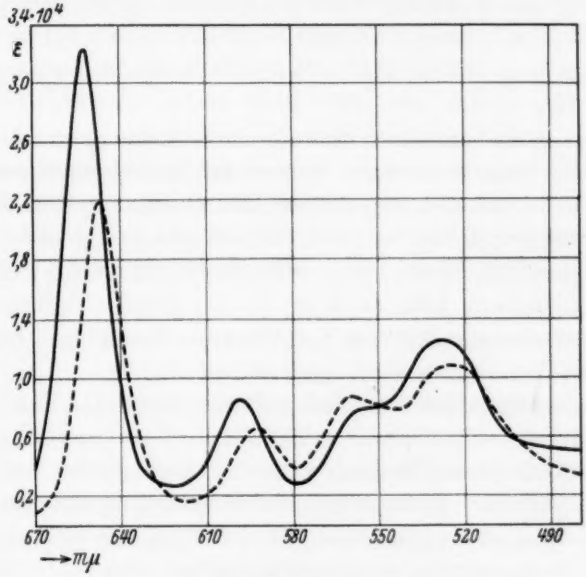


Fig. 11.
——— Pyrophaeophorbid *b*
– – – – Rhodin-g_8-monomethylester } in Dioxan.

schiebung und Erniedrigung der Bande I der Absorptionsspektren statt. Oximgruppen haben ebenfalls großen Einfluß. Sie verursachen eine starke Erhöhung der Bande I und Rotverschiebung derselben.

Ein beachtlicher Unterschied besteht nun hinsichtlich des Einflusses einer Carbonyl enthaltenden Gruppe und ihrer Stellung im Dihydroporphinsystem. Eine derartige Gruppe in 3-Stellung (an Kern II) des Dihydroporphinsystems (Rhodin g_3, Pyrophäophorbid *a*, Methylphäophorbid b_7) verursacht sofort eine grundlegende Änderung der Absorptionskurven, nämlich „Rhodintyp". Derselbe wird nicht

hervorgerufen durch eine derartige Gruppe in 6-Stellung (an Kern III). In 6-Stellung besitzen solche Gruppen nur einen relativ geringen, ihren chromophoren Eigenschaften entsprechenden, normalen Einfluß. Wie gering hier der Einfluß ist, geht daraus hervor, daß durch Eliminierung z. B. einer Carbomethoxygruppe in 6-Stellung die Absorptionskurven nur wenig verändert werden. Wir haben das am Beispiel Dihydro-chlorin e_4 und Dihydro-phyllochlorin bzw. Rhodin g_5 und Rhodin g_3 gezeigt. Andererseits bewirkt die Entfernung einer Carbonyl enthaltenden Gruppe in 3-Stellung (Kern II) sofort eine Veränderung des Typs der Absorptionskurve („Chlorintyp").

Der chromophore Charakter dieser Carbonyl enthaltenden Gruppen an Kern III wirkt sich demnach viel geringer aus.

Weiter ist zu bemerken, daß eine freie Stellung an Kern III (in 6-Stellung) keinen besonderen Einfluß auf das Absorptionsspektrum ausübt. Es wurde dies am Beispiel des Rhodin g_3 und Rhodin g_5 sowie Dihydrophyllochlorin und Dihydro-chlorin e_4 bzw. Dihydrochlorin e_6 gezeigt. Andererseits ruft eine Entfernung einer Äthylgruppe in 2-Stellung (also an Kern I) eine große Veränderung des Absorptionsspektrums hervor, Rotverschiebung und Erhöhung der Bande I.

Auch daraus ergibt sich, daß sich der Kern III hinsichtlich der Substitution anders verhält, wie die Kerne I und II.

Auf Grund unserer Betrachtungsweise sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß der „Chlorintyp" des Dihydroporphinsystems durch eine $C=N$-Gruppe hervorgerufen werden muß, die sich natürlich in besonderer Konjugation zum Gesamtsystem befindet[1]). Diese Anschauung wurde an Hand der Absorptionskurven der Oxime der Körper der *b*-Reihe und der *a*-Reihe[2]) sowie mittels der Absorptionsspektren der Diimido- und Monoimidoporphyrine[3]) und neuerdings auf Grund der Absorption eines Methens, welches diese $C=N$-Gruppe in besonderer Anordnung besitzt[4]), näher begründet.

Die Verlagerung der zwei Wasserstoffatome im Dihydroporphinsystem muß also so erfolgen, daß eine $C=N$-Gruppe in Konjugation zum Gesamtsystem auftritt, die dann ihren chromophoren Einfluß im angegebenen Sinne auf die Lichtabsorption äußern kann. Dies ist

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 116. [2]) Loc. cit. [3]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 433; **176** (1936) 115; **177** (1936) 40. [4]) Z. physik. Chem. **177** (1936) 40.

nur der Fall, wenn entweder die Doppelbindung in 1,2-Stellung oder in 5,6-Stellung aufgehoben ist. Wir haben darauf schon früher hingewiesen.

Auf Grund des verschiedenartigen, in dieser Arbeit näher ausgeführten Verhaltens der chromophoren Gruppen auf die Lichtabsorption, je nachdem ob diese an Kern I, II oder III des Dihydroporphinsystems eingeführt wurden und der verschiedenen Effekte, welche auftreten, wenn ein Substituent entweder an Kern III (6-Stellung) oder in 2-Stellung (Kern I) eliminiert wird, hat sich ergeben, daß der chromophore Einfluß der Substituenten an Kern III viel geringer ist als an den anderen Kernen des Gesamtsystems, und daß jede anders geartete konstitutionelle Veränderung an diesem Kern sich auf die Lichtabsorption relativ nur sehr gering auswirkt.

Dies ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß dieser Kern III eine andere Struktur besitzt und es folgt aus dieser Betrachtungsweise, daß an diesem Kern III die Doppelbindung (5,6-Stellung) aufgehoben und Kern III Träger der optisch aktiven Zentren ist, wie das schon von H. Fischer und A. Stern[1]) angenommen wurde.

Die viel geringere Einwirkung der Substituenten an diesem Kern III auf die Lichtabsorption bzw. die verschiedene Wirkung derselben bei der Eliminierung von Substituenten desselben erklärt sich dadurch, daß hier die Substituenten durch Aufhebung der Doppelbindung in 5,6-Stellung nicht mehr unmittelbar an der Konjugation des Gesamtsystems des Dihydroporphinsystems beteiligt sind.

Wie bereits erwähnt, sind die Absorptionskurven der beiden Stereoisomeren, Chlorin-p_6-trimethylester und Pseudo-chlorin-p_6-trimethylester (Fig. 4), im Hinblick auf die nur geringe Beeinflussung der Lichtabsorption im Dihydroporphinsystem durch Substituenten an Kern III und an der γ-Methinbrücke relativ stark voneinander verschieden.

Der Unterschied der Absorptionsspektren bei einigen cis-trans-Isomeren ist mitunter sehr beträchtlich[2]). Diese Tatsache findet zunächst eine Begründung dadurch, daß die Eigenabsorption der chromophoren Gruppen (in cis- bzw. trans-Stellung) von der Lage

[1]) Fischer, H. und Stern, A., loc. cit. [2]) Siehe z. B. die Ultraviolettabsorption von Fumar- und Maleinsäure: Wassermann, A. und Smakula, A., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 366.

abhängig sein kann und damit gleichzeitig ihre Wirkung auf den Chromophor, an dem beide Substituenten sitzen, verschieden ist.

Betrachtet man von diesem Gesichtspunkt aus die Isomerie des Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6, so ergibt sich, daß eine cis-trans-Isomerie zwischen der Carbomethoxygruppe an γ-Methinbrücke und dem Kern III (bzw. Kern IV) aus räumlichen Gründen nicht möglich erscheint. Es würde bei einer derartigen trans-Form eine ganz ungewöhnliche Deformation des Dihydroporphinringes eintreten[1]). Cis-trans-Isomerie ist aber möglich an Kern III selbst. Denkt man sich die fünf Atome dieses Kernes in einer Ebene, so können die Carbomethoxy- und die Methylgruppe (bzw. die beiden Wasserstoffatome) in 5,6-Stellung dieses Ringes sich einmal in cis-, einmal in trans-Stellung zu dieser befinden.

Der Effekt auf die Lichtabsorption könnte so erklärt werden, daß in cis-Stellung (zwischen Carbomethoxygruppe und Methylgruppe in 5,6-Stellung) sich die beiden Carbomethoxygruppen in 6-Stellung und am γ-Kohlenstoffatom anders beeinflussen und so deren chromophore Eigenschaften dadurch etwas verschieden sind von denen, die sich in trans-Stellung ergeben. Eine andersartige Wirkung auf die chromophore $C=N$-Gruppe des Kernes III ist dabei ebenfalls denkbar und zu berücksichtigen. Eine derartige verschiedene Stellung der Carbomethoxygruppen in 6-Stellung und an der γ-Methinbrücke würde die verschiedenartige Reaktionsfähigkeit derselben bei der Anhydridbildung zu Phäopurpurin 18 erklären, welches gut aus Chlorin p_6 gebildet wird, jedoch nur sehr schlecht aus Pseudochlorin p_6.

Endgültig kann diese Frage noch nicht entschieden werden. Jedenfalls ergibt sich hier aus der Isomeriemöglichkeit des Kernes III im Dihydroporphin eine Problemstellung von großer Bedeutung, sowohl hinsichtlich der Lichtabsorption, sowie der Reaktionsfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit in diesem System.

Wir haben den Einfluß des Magnesiums auf die Lichtabsorption im Dihydroporphin im Falle des Methylphäophorbid *a* (zu Methylchlorophyllid *a*) bereits untersucht[2]). Es zeigte sich, daß durch Einführung des Magnesiums in Methylphäophorbid *a* die Absorption

[1]) Es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, daß z. B. bei polycyclischen Ringen unter anderem zuweilen größere Spannungen herrschen, ohne daß von einer Unstabilität gesprochen werden könnte (z. B. Campher). Hückel, W., Liebigs Ann. Chem. **455** (1927) 123. [2]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 111; siehe auch Fig. 15, S. 112.

außerordentlich beeinflußt wird, die Bande I des Absorptionsspektrums wird wesentlich erhöht, die Anzahl der Banden bleibt jedoch erhalten.

Das dem Methylphäophorbid *a* zugrunde liegende isomere Porphyrin ist der Phäophorphyrin-a_5-dimethylester. Durch Einführung von Magnesium kommt man zum Magnesiumsalz desselben, welches wiederum in gleicher Weise mit Methylchlorophyllid *a* isomer ist. Es ergibt sich also aus diesem Vergleich der Absorptionskurven des Methylchlorophyllid *a* und Phäoporphyrin-a_5-dimethylestermagnesiumsalzes der Einfluß, den das Porphin- bzw. Dihydroporphinsystem, allerdings bei Anwesenheit des isocyclischen Ringes[1]), auf die Salzbildung mit Magnesium ausübt.

Betrachtet man zunächst die Absorptionskurve des Phäoporphyrin-a_5-dimethylester-magnesiumsalzes mit der des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters (Fig. 12), so zeigt sich, daß erstere drei Banden besitzt, letztere dagegen vier. Bei der Salzbildung mit Magnesium ist also eine Bande verschwunden.

Bei der Einführung von Kupfer ins Porphinsystem haben wir festgestellt, daß sowohl bei den Absorptionsspektren der nur teilweise substituierten sowie der oktasubstituierten Porphyrine, zwei Banden des Absorptionsspektrums der freien Porphyrine verschwinden. Die Absorptionskurven der Kupfersalze der normalen Porphyrine haben alle zwei Banden, deren Frequenzabstände nahezu gleich sind und die in gewisser Lagebeziehung zu den Banden II und III der vierbandigen Absorptionsspektren der freien Porphyrine stehen. Eine Änderung des Frequenzabstandes wird hervorgerufen, wenn besondere chromophore Gruppen im Porphinsystem enthalten sind (z. B. Carbomethoxygruppen). Die Anzahl der Banden bleibt jedoch auch hier gleich, nämlich zwei.

Die Frage, ob nun beim Magnesiumsalz des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters die Veränderung der Anzahl der Banden des Absorptionsspektrums auf die Natur der Magnesiumbindung in demselben zurückzuführen ist oder auf die Anwesenheit und den Einfluß des isocyclischen Ringes, muß noch entschieden werden[2]).

[1]) Bei der Feststellung des Einflusses des Magnesiums in beiden Systemen auf die Lichtabsorption könnte hier der isocyclische Ring die Verhältnisse komplizieren. Die Untersuchung bei Anwesenheit dieses Ringes ist jedoch von Bedeutung, da im Chlorophyll selbst dieser isocyclische Ring ebenfalls vorhanden ist. [2]) Das Kupfersalz des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters wird zur Zeit untersucht.

Die Bandenmaxima der Absorptionskurve des Magnesiumsalzes sind gegenüber denen der Absorptionsbanden des freien Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters nach Rot verschoben, wenn man einmal rein formal zuordnet, und zwar Bande III um 10 mμ und Bande II um 7 mμ gegenüber den entsprechenden Banden IV bzw. III der

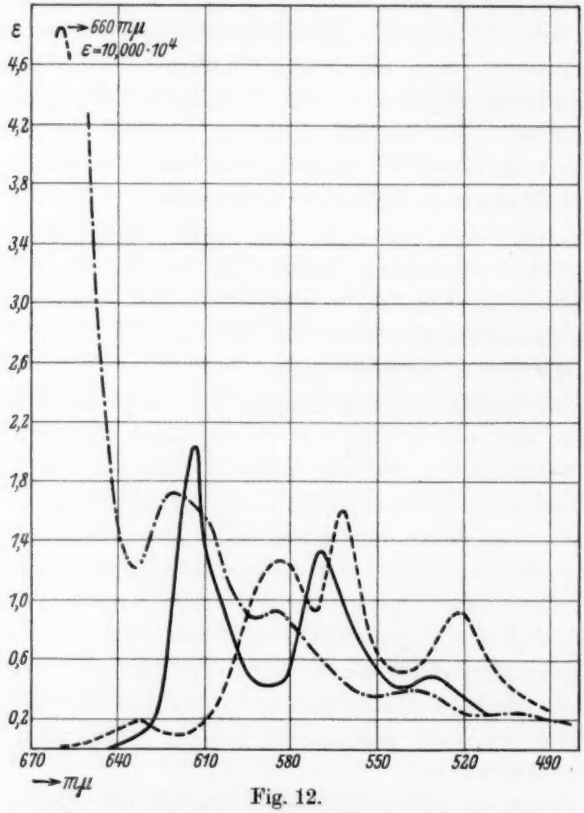


Fig. 12.
——— Magnesiumsalz des Phaeoporphyrin-a_5-dimethylesters.
– – – – Phaeoporphyrin-a_5-dimethylester.
– · – · – Methylchlorophyllid *a*.

Absorptionskurve des Porphyrins. Die Bande I des Absorptionsspektrums des Magnesiumsalzes liegt zwischen den beiden Banden I und II der Absorptionskurve des freien Porphyrins und interessanterweise um 4·5 mμ vom Minimum zwischen diesen Banden entfernt.

Aus der Gegenüberstellung der Absorptionskurve des Methylchlorophyllid *a* und des Magnesiumsalzes des Phäoporphyrin-a_5-

dimethylesters ist der Einfluß des veränderten Porphinsystems bei Anwesenheit des Magnesiums im Molekül ersichtlich. Mit der weiteren Bearbeitung und Aufklärung dieser wichtigen Beziehungen sind wir beschäftigt.

Während die Kupfersalze der Porphyrine weder in Lösung noch in festem Zustand fluorescieren, zeigen die Magnesiumsalze derselben eine sehr schöne Fluorescenz. Wir haben nun die Fluorescenz des Magnesiumsalzes des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters untersucht. Das Fluorescenzspektrum desselben besitzt im ganzen vier Banden, deren Maxima bei 621 mμ, 667 mμ, 686 mμ und 707·5 mμ liegen. Die Fluorescenzbande I bei 621 mμ ist die intensivste, dann folgen Bande III (686 mμ), II und IV.

Vergleicht man das Fluorescenzspektrum des zugrunde liegenden Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters, welches wir schon früher bestimmten[1]), mit dem des Magnesiumsalzes desselben, so ergibt sich zunächst, daß beide Spektren die gleiche Anzahl von Banden haben, nämlich vier. Die Intensitätsverteilung derselben ist jedoch vollkommen verschieden. Das Fluorescenzspektrum des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters hat „Typ Dhéré I", wie alle normalen Porphyrine. Die Hauptbande des Fluorescenzspektrums des Magnesiumsalzes bei 621 mμ liegt um 6 mμ von der Rotbande des Absorptionsspektrums desselben entfernt.

Bei der Einführung von Magnesium ins Porphinsystem des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters bleibt also die Anzahl der Fluorescenzbanden erhalten. Die Lage und Intensitätsverteilung wird dadurch vollständig geändert. Lediglich die Banden IV der beiden Fluorescenzspektren befinden sich an gleicher Stelle (707·5 mμ)[2]).

Bei der Einführung von Magnesium ins Dihydroporphinsystem wird die Anzahl der Banden vermehrt. Betrachtet man das Fluorescenszpektrum des Methylphäophorbid *a* mit dem des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters (beide sind isomer mit dem Unterschied, daß dem Methylphäophorbid *a* das Dihydroporphingerüst zugrunde liegt und damit sich in 2-Stellung eine Vinylgruppe befindet), so zeigt sich, daß durch den Einfluß des Dihydroporphinsystems die Anzahl der Banden des Fluorescenzspektrums vermindert wurde.

---

[1]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 42, Tabelle 1, Nr. 21. [2]) Mit der Untersuchung weiterer Magnesiumsalze der Porphyrine sind wir beschäftigt. Es wird sich zeigen, ob die hier gefundenen Tatsachen in der Porphyrinreihe allgemein gültig sind.

Bei der Einführung von Magnesium ins Dihydroporphinsystem ist wieder das Umgekehrte festzustellen. Das Fluorescenzspektrum des Methylphäophorbid *a* besitzt zwei Banden, das des Methylchlorophyllid *a*, welches nichts anderes als das Magnesiumsalz des Methylphäophorbid *a* darstellt, weist dagegen vier Banden auf, so daß die Fluorescenzspektren der beiden Isomeren, das des Methylchlorophyllid *a* und das des Magnesiumsalzes des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters, wieder die gleiche Anzahl von Banden besitzen, nämlich vier. Die Fluorescenzbandenmaxima des Methylchlorophyllid *a* sind gegenüber denen des Magnesiumsalzes des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters außerordentlich stark nach Rot verlagert.

Wir haben bereits festgestellt, daß die Verminderung der Anzahl der Banden der Fluorescenzspektren der Phorbide auf den Einfluß der Vinylgruppe in 2-Stellung zurückzuführen ist[1]). Bei der Hydrierung derselben, z. B. von Methylphäophorbid *a* zu Dihydro-methylphäophorbid *a*, wird der Einfluß aufgehoben. Das Fluorescenzspektrum des Dihydro-methylphäophorbid *a* besitzt wieder fünf Banden. Es ist interessant zu bemerken, daß, wie sich aus den Fluorescenzspektren zunächst ergibt, bei Anwesenheit des Magnesiums dieser Einfluß der Vinylgruppe auf die Fluorescenz weitgehend verhindert wird. Chlorophyllid *a* und Dihydro-methylphäophorbid *a* haben, wie wir zeigten[2]), wieder ähnliche Spektren, das des Chlorophyllid *a* ist natürlich durch den Einfluß des Magnesiums stark nach Rot verschoben worden.

Es ergibt sich daraus, daß das Magnesium im Dihydroporphinsystem nur eine Rotverschiebung der Fluorescenzbanden bewirkt. Eine Änderung des Fluorescenzspektrums selbst (Änderung des Typs oder der Bandenzahl) wird vor allem durch die Anzahl der Doppelbindungen der Seitenketten in β-Stellung des Systems, bzw. durch die geänderte Kernstruktur im Dihydroporphinsystem, bewirkt.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts sind wir, für ein dem einen von uns (H. W.) gewährtes Stipendium, zu größtem Danke verpflichtet.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 215. [2]) Loc. cit., Tabelle 1, Nr. 48 u. 49.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Zur physikalischen Charakterisierung gelöster Ionen. II[1]).

(Nach Messungen des Gefrierpunkts und der Leitfähigkeit von sehr verdünnten wässerigen Lösungen einiger Alkalihalogenide.)

Von

Jörn Lange.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Friedrich-Schiller-Universität Jena.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 36.)

Die Gefrierpunkte und die Leitfähigkeit der Chloride und Jodide von Lithium, Kalium und Caesium wurden im Konzentrationsbereich von 0·001 bis 0·1 norm. nach früher beschriebenen und jetzt weiter durchgebildeten Methoden gemessen. Die Ergebnisse lassen sich bis etwa $c = 0{\cdot}05$ durch die Beziehungen darstellen

$$1 - f_0 = 0{\cdot}37\sqrt{c} + B_0 \cdot c \qquad \text{(Gefrierpunkt)}$$

$$1 - f_\mu = \left(0{,}219 + \frac{29{,}5}{\Lambda_0}\right)\sqrt{c} + B_\mu \cdot c \quad \text{(Leitfähigkeit).}$$

Bei jedem der 6 Salze gilt angenähert: $B_0 = B_\mu$; von Salz zu Salz ist B_0 verschieden. Durch den DEBYE-HÜCKELschen Ansatz zur Berücksichtigung der Ionengröße kann wohl die gemeinsame Größenordnung der Koeffizienten B_0, aber nicht ihre gegenseitige Abstufung wiedergegeben werden.

Auf Grund dieser Erfahrung an dem einfachsten Typ von Elektrolyten wird das ganz andersartige Verhalten der früher untersuchten Tetraalkylammoniumhalogenide diskutiert. Die Ergebnisse sprechen für eine einheitliche Deutung des Koeffizienten B_0 sowohl wie B_μ bei beiden Typen von Salzen auf Grund des LONDONschen Dispersionseffektes und des DEBYE-HÜCKELschen Radiuseffektes, denn die experimentellen Befunde können auf dieser Basis in rohen Umrissen wiedergegeben werden.

A. Theoretischer Teil.

In der Arbeit I[1]) wurde an einem Material mit besonders stark ausgeprägten individuellen Verschiedenheiten durch einen Vergleich der Koeffizienten B_0 und B_μ gezeigt, daß die bisherigen Ansätze zum Verständnis dieser Koeffizienten nicht ausreichen. Nachdem sich der Vergleich der B_0- und B_μ-Werte an diesem extremen Material als er-

[1]) LANGE, J., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147*).

*) Druckfehlerberichtigung: Auf S. 158 Zeile 18 muß es heißen „halben" statt „doppelten", auf S. 158 Zeile 20 muß es heißen „halb" statt „doppelt", auf S. 162 Gleichung (19) muß es heißen „$B_\mu = 2B_0$" statt „$B_\mu = {}^1/_2 B_0$".

folgreich zur Diskussion der physikalischen Eigenschaften der Ionen und zur Abgrenzung eines etwa vorhandenen undissoziierten Anteils erwiesen hat, werden nun Messungen an den einfachsten Elektrolyten, den Alkalihalogeniden mitgeteilt, und zwar wurden der Gefrierpunkt, und die Leitfähigkeit von *LiCl*, *LiJ*, *KCl*, *KJ*, *CsCl* und *CsJ* im Konzentrationsbereich von etwa $c = 0{\cdot}001$ bis $c = 0{\cdot}1$ gemessen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 niedergelegt und in Fig. 1 und 2 dargestellt. In Fig. 1 sind entsprechend I Fig. 3 als Ordinaten

$$\Delta(1-f_0)_{\text{exp.}} = (1-f_0)_{\text{exp.}} - 0{\cdot}37\sqrt{c} \tag{1}$$

bzw.

$$\Delta(1-f_\mu)_{\text{exp.}} = (1-f_\mu)_{\text{exp.}} - (0{\cdot}219 + 29{\cdot}5/\Lambda_0)\sqrt{c},$$

und als Abszisse c aufgetragen[1]).

Die $\Delta(1-f_0)_{\text{exp.}}$ steigen bis zu $c \approx 0{\cdot}05$, bei einzelnen Salzen bis zu $c \approx 0{\cdot}10$ linear mit der Konzentration an. Die Meßergebnisse lassen sich also in diesem Gebiet darstellen durch die Beziehungen:

$$1-f_0 = 0{\cdot}37\sqrt{c} + B_0 c \tag{2}$$

$$1-f_\mu = (0{\cdot}219 + 29{\cdot}5/\Lambda_0)\sqrt{c} + B_\mu c. \tag{3}$$

Die graphisch aus Fig. 1 ermittelten Koeffizienten B_0 und B_μ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm 0{\cdot}1$.

Tabelle 1. Zahlenwerte der Konstanten B_0 und B_μ in (2) und (3), graphisch bestimmt aus Fig. 1.

	LiCl	*LiJ*	*KCl*	*KJ*	*CsCl*	*CsJ*
B_0	−0·7	−0·8	−0·5	−0·7	−0·4	−0·6
B_μ	−0·7	−0·9	−0·6	−0·7	−0·5	−0·5

Alle Koeffizienten B sind negativ und es besteht innerhalb der Fehlergrenze bei allen hier untersuchten Salzen die Beziehung:

$$B_0 = B_\mu. \tag{4}$$

Wie in I diskutiert, muß unvollständige Dissoziation des Elektrolyten in genügend verdünnten Lösungen lineare Abweichungen vom Grenzgesetz des osmotischen und des Leitfähigkeitskoeffizienten hervorrufen, und zwar müßten die entsprechenden Koeffizienten B_0 und B_μ positiv sein; außerdem müßte gelten:

$$B_\mu = 2B_0. \tag{5}$$

Der experimentelle Befund, daß B_μ und B_0 erstens negativ und zweitens gleich groß sind, ist mit der Annahme merklich unvoll-

[1]) Die Äquivalentleitfähigkeiten sind in Fig. 2 gegen $\sqrt{c}$ aufgetragen.

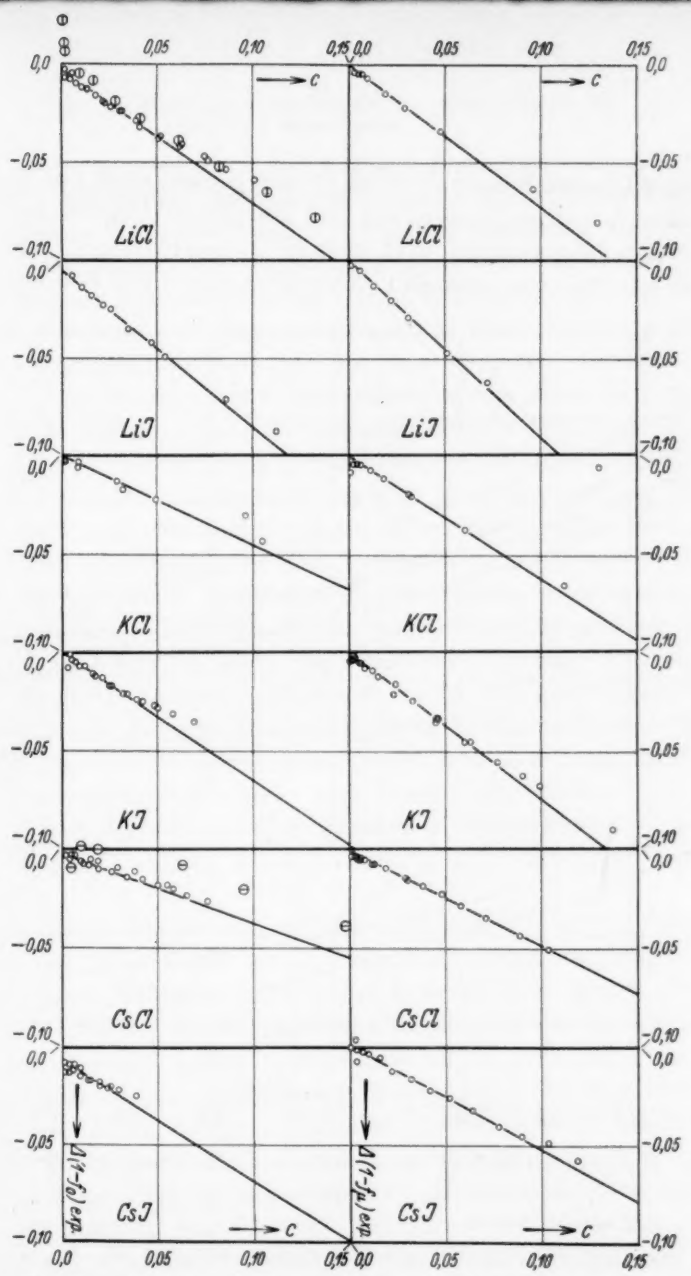


Fig. 1. Experimentelle Abweichungen der untersuchten Salze von den Grenzgesetzen der Ionentheorie nach Messungen des Gefrierpunktes $\Delta(1-f_0)_{\text{exp.}}$ (Tabelle 4), der Leitfähigkeit $\Delta(1-f_\mu)_{\text{exp.}}$ (Tabelle 5). ○ eigene Messungen; ⊖ Messungen von KARAGUNIS, HAWKINSON und DAMKÖHLER[1]); ⊕ von G. SCATCHARD und S. S. PRENTISS[2]).

[1]) KARAGUNIS, G., HAWKINSON, A. und DAMKÖHLER, G., Z. physik. Chem. (A) 151 (1931) 433. [2]) SCATCHARD, G. und PRENTISS, S. S., J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 4355.

ständiger Dissoziation praktisch nicht zu vereinen; man hat es also bei diesen Salzen innerhalb der Empfindlichkeit der vorliegenden Messungen mit reinen Ionenlösungen zu tun. Das stimmt mit den optischen Absorptionsmessungen von DIAMOND

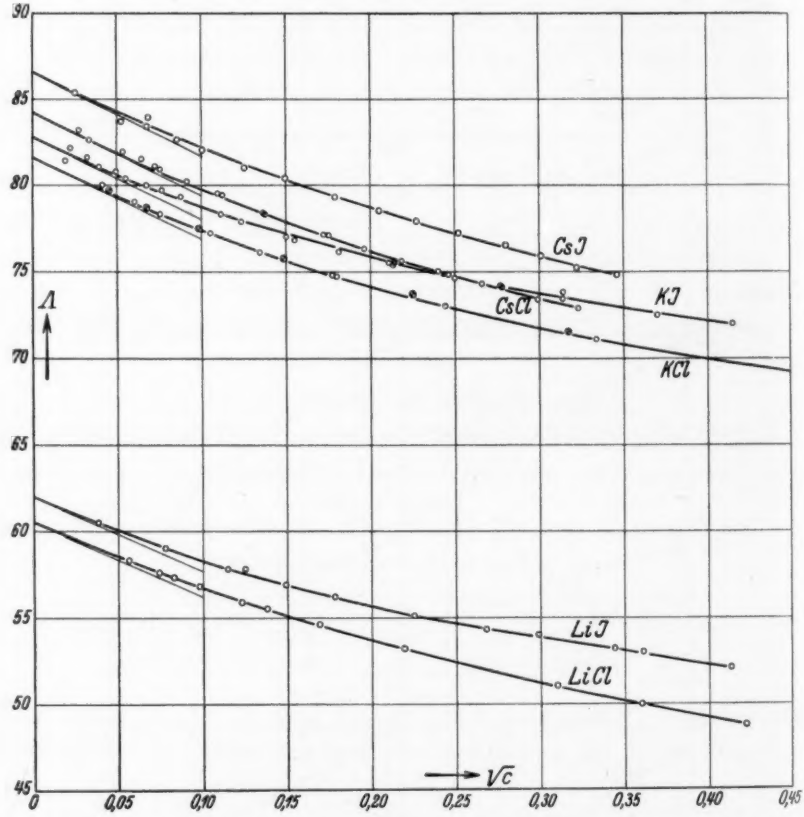


Fig. 2. Äquivalentleitfähigkeit der untersuchten Alkalihalogenide bei 0° nach Tabelle 5.

und FROMHERZ[1]) überein, wonach sicher weniger als 0·1% dieser Salze in Form von Neutralmolekülen in wässeriger Lösung vorliegt.

Aus der mathematischen Analyse der osmotischen oder der Leitfähigkeitskurven allein kann man nicht auf das Vorhandensein oder Fehlen von undissoziierten Molekülen schließen oder gar Dissozia-

[1]) DIAMOND, H. und FROMHERZ, H., Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 289.

tionskonstanten berechnen. Bei geringen Konzentrationen geht das, wie in I, S. 156, betont wurde, deshalb nicht, weil sowohl physikalische wie chemische Wechselwirkungen in c lineare Glieder zur Folge haben können. Bei höheren Konzentrationen (wenn $c/K > 0{\cdot}1$) liefert zwar unvollständige Dissoziation einen wesentlichen Beitrag auch zu den höheren Gliedern, und man könnte nun hierauf eine Berechnung der Dissoziationskonstante gründen, wie es ABEL, REDLICH und HERSCH[1]) auf Grund ihrer Gefrierpunktsmessungen an der Jodsäure tun. Dieses Verfahren hat zur Voraussetzung, daß die höheren Glieder, die von der physikalischen Wechselwirkung der Ionen herrühren, in dem betreffenden Konzentrationsgebiet ($c = 0{\cdot}04 - 0{\cdot}05$) noch verschwindend sind. Nach den in dieser Arbeit vorliegenden Messungen werden die höheren Glieder aber gerade in diesem Konzentrationsgebiet merklich, und deshalb ist die Berechnung der Dissoziationskonstante der Jodsäure aus den Gefrierpunktsmessungen von ABEL, REDLICH und HERSCH nicht ohne weiteres überzeugend. Auch die Berechnung der Dissoziationskonstanten aus der Leitfähigkeit nach diesen Autoren ist nicht einwandfrei, denn sie hat zur Voraussetzung, daß die Beweglichkeit der Ionen auch bei endlichen Konzentrationen eine rein additive Eigenschaft ist. Das ist aber bisher nur für den Grenzfall verschwindender Konzentration nachgewiesen. Bei endlichen Konzentrationen ist z. B. bei den NR_4-Salzen das Gegenteil der Fall.

Nachdem also bei den Alkalihalogeniden, wie durch den Vergleich der Gefrierpunkt- und Leitfähigkeitsmessungen gezeigt wurde, undissoziierte Moleküle sicher keine Rolle spielen, liefern die vorliegenden Messungen ein reines und klares Bild der physikalischen Eigenschaften der Ionen, und deshalb ist die tatsächlich so weitgehende Gleichheit von B_0 und B_μ als typisches Merkmal der einfachsten Elektrolyte besonders hervorzuheben. Theoretische Ansätze liegen ja für B_μ in diesem Konzentrationsbereich überhaupt nicht und auch für B_0 noch nicht in befriedigender Form vor.

Zur Deutung von B_0 wird bei den Alkalihalogeniden immer wieder der DEBYE-HÜCKELsche a-Parameter herangezogen (vgl. FALKENHAGEN[2])). Wenn man auch im großen und ganzen den Versuchsergebnissen gerade an diesen einfachen Salzen durch Berücksichtigung der Ionengröße im Sinne von DEBYE und HÜCKEL näher

[1]) ABEL, E., REDLICH, O. und HERSCH, P., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 112.
[2]) FALKENHAGEN, H., Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **14** (1935) 175 ff.

kommt, so ist diese Korrektur allein doch auch hier auf keinen Fall ausreichend. Das sieht man an Tabelle 2, deren Zahlen graphisch durch Vergleich von Fig. 1 und 3 ermittelt sind. Cl^- und J^- sind

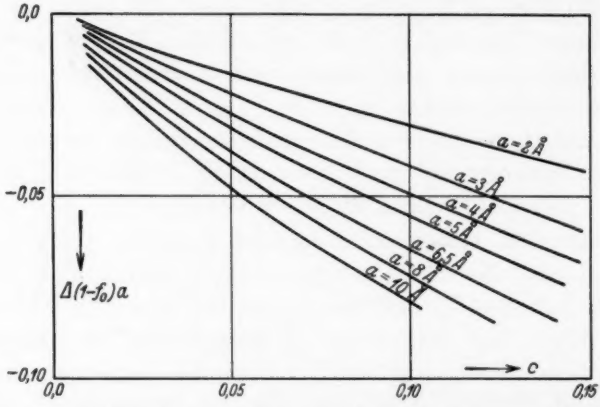


Fig. 3. $\Delta(1-f_0)_a$, Abweichungen der osmotischen Kurven vom Grenzgesetz, wie sie nach dem Ansatz von DEBYE und HÜCKEL bei Berücksichtigung der Ionengröße für 1-1-wertige Salze zu erwarten sind. a bedeutet die kleinste Entfernung, auf die sich die Ladungsschwerpunkte entgegengesetzt geladener Ionen nähern können.

Tabelle 2. a, Summe der Ionenradien, die man den einzelnen Salzen zuschreiben müßte, um ihr osmotisches Verhalten nach dem Ansatz von DEBYE-HÜCKEL zu verstehen.

	LiCl	*LiJ*	*KCl*	*KJ*	*CsCl*	*CsJ*
$a \cdot 10^8$	5	8	3	5	2	5

nach ihren Beweglichkeiten annähernd gleich groß. Schreibt man ihnen Kugelgestalt zu, so dürften sich ihre Radien höchstens um 0·05 bis 0·1 Å unterscheiden. Die a-Parameter der Jodide sind aber durchweg um 2 bis 3 Å größer als die der entsprechenden Chloride. Bei Cäsiumchlorid ist außerdem der Absolutwert viel zu klein. Das Chlorion hat nach GOLDSCHMIDT[1]) im Kristall allein einen Radius von 1·8 Å und in Lösung ist es infolge von Hydratation sicher erheblich größer. Aber selbst, wenn man davon weitgehend absieht, bleibt für den Anteil des Cäsiums am a-Parameter überhaupt nichts übrig.

Außer der Größe muß also mindestens eine weitere Eigenschaft der Ionen für die B-Koeffizienten maßgebend sein. Hierfür kommt

[1]) GOLDSCHMIDT, V. M. in Stereochemie (Herausgeber FREUDENBERG). Leipzig 1933.

in erster Linie ihre Polarisierbarkeit in Frage, und zwar muß diese im Gegensatz zum Radiuseffekt einen positiven Beitrag zu den B-Koeffizienten liefern. Nach LONDON[1]) ist ja für die gegenseitige Anziehung zweier Gasmolekeln in erster Linie das Produkt ihrer Polarisierbarkeiten maßgebend (Dispersionseffekt). Wenn nun auch die LONDONsche Berechnung nicht ohne weiteres auf Lösungen übertragen werden kann, so muß doch ein solcher Effekt grundsätzlich auch in Lösungen vorhanden sein, denn auch die Ionen in einer Lösung müssen — ganz abgesehen von ihrer Ladung — durch die gegenseitigen kurzperiodischen Störungen der schnellen inneren Bewegungen der Elektronen Attraktionskräfte aufeinander ausüben.

Die folgende ganz rohe Überschlagsrechnung soll durch einen Vergleich mit den B_0-Werten der Alkalisalze und der in I untersuchten NR_4-Salze zeigen, ob der Effekt wegen der zu erwartenden Größenordnung zur Deutung dieses Koeffizienten überhaupt in Frage kommt. Das Lösungsmittel wird dabei als leerer Raum behandelt, und es werden nur die Dispersionskräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen berücksichtigt. In Wirklichkeit werden diese auch am meisten ins Gewicht fallen, weil sich die entgegengesetzt geladenen Ionen im Mittel näher sind als die gleichgeladenen und weil die Dispersionskräfte verhältnismäßig rasch mit der Entfernung abfallen.

Der VAN DER WAALSsche Koeffizient a in [Atm. cm^6] eines Gases ist nach LONDON[1]) eingegrenzt durch die Beziehung:

$$1{\cdot}13 \cdot 10^{54} \cdot \alpha^2 V_a/b \approx a \approx 1{\cdot}13 \cdot 10^{54} \alpha^2 V_j/b, \qquad (6)$$

wobei α die Polarisierbarkeit der Molekeln, V_a die erste Anregungsspannung, V_j die Ionisierungsspannung und b die VAN DER WAALSsche Korrektur für das Eigenvolumen bedeuten. Der Quotient V_a/b bzw. V_j/b liegt bei allen von LONDON herangezogenen chemischen sehr verschiedenen Beispielen (Edelgase, H_2, O_2, N_2, Cl_2, CH_4, CO_2, HBr, HCl) in der Größenordnung von 0·5. Für unsere ganz rohen Zwecke wollen wir daher die LONDONsche Beziehung ersetzen durch

$$a \approx 0{\cdot}6 \cdot 10^{54} \alpha_K \alpha_A \text{ [Atm. cm}^6\text{]}, \qquad (7)$$

wobei α_K und α_A die Polarisierbarkeiten des Kations und Anions bedeuten.

Der Zusammenhang zwischen dem VAN DER WAALSschen a und dem osmotischen Koeffizienten besteht in folgenden Beziehungen

[1]) LONDON, F., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 222.

(π_a = (osmotischer) Binnendruck, V_m = Volumen der Lösung in cm³, in dem ein Mol des gelösten Salzes enthalten ist):

$$\pi_a = a/V_m^2;\ \pi_{\text{ideal}} = RT/V_m;$$

$$1-f_0 = \pi_a/\pi_{\text{ideal}} = a/V_m RT = \frac{a}{1000\,RT}\cdot c$$

$$1-f_0 = 0{\cdot}03\cdot\alpha_A\alpha_K\cdot 10^{48}c. \tag{8}$$

Der Koeffizient (B_0) des auf dieser Grundlage zu berechnenden linearen Gliedes ist also gegeben durch:

$$(B_0)_{\text{ber.}} = 0{\cdot}03\cdot\alpha_A\alpha_K\cdot 10^{48}. \tag{9}$$

Zur Auswertung dieser Beziehungen müssen die Polarisierbarkeiten der Ionen in wässeriger Lösung bekannt sein. Wir setzen dafür die Werte von GOLDSCHMIDT[1]) für die Alkali- und Halogenionen in festem Zustand. Die Polarisierbarkeiten der NR_4-Ionen werden abgeschätzt aus

$$\alpha_{N(C_nH_{2n+1})_4} = \alpha_{NH_4^+} + 4n\cdot\alpha_{CH_2} = 1{\cdot}72\cdot 10^{-24} + 4n\cdot 1{\cdot}86\cdot 10^{-24}. \tag{10}$$

Tabelle 3. Abschätzung der Koeffizienten B_0, die aus der Polarisierbarkeit der Ionen folgen würden und Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Werten.

	$(B_0)_{\text{ber.}}$ nach (9)	$(B_0)_{\text{gef.}}$	$(B_0)_{\text{ber.}} - (B_0)_{\text{gef.}}$	$B_{0_{MeJ}} - B_{0_{MeCl}}$ ber.	$B_{0_{MeJ}} - B_{0_{MeCl}}$ gef.	$B_\mu - B_0$ gef.
LiCl	0·0	− 0·7	− 0·7	0·0	− 0·1	0·0
LiJ	0·0	− 0·8	− 0·8			− 0·1
KCl	+ 0·1	− 0·5	− 0·6	+ 0·1	− 0·2	− 0·1
KJ	+ 0·2	− 0·7	− 0·9			0·0
CsCl	+ 0·2	− 0·4	− 0·6	+ 0·3	(− 0·2)	− 0·1
CsJ	+ 0·5	− 0·6	− 1·1			+ 0·1
$N(CH_3)_4Cl$.	+ 0·8	− 0·4	− 1·2	+ 0·8	+ 0·5	+ 0·7
$N(CH_3)_4J$ . .	+ 1·6	+ 0·1	− 1·5			+ 0·7
$N(C_2H_5)_4Cl$.	+ 1·4	− 0·3	− 1·7	+ 1·4	+ 0·5	+ 0·4
$N(C_2H_5)_4J$.	+ 2·8	+ 0·2	− 2·6			+ 0·4
$N(C_3H_7)_4Cl$.	+ 2·0	− 0·3	− 2·3	+ 2·1	+ 0·9	+ 1·1
$N(C_3H_7)_4J$. .	+ 4·1	+ 0·6	− 3·5			+ 1·0
$N(C_4H_9)_4Cl$.	+ 2·6	− 0·7	− 3·3	+ 2·7	+ 2·1	+ 1·1
$N(C_4H_9)_4J$. .	+ 5·3	+ 1·4	− 3·9			+ 1·1

Auf dieser Grundlage sind die in der 2. Spalte von Tabelle 3 angegebenen (B_0) berechnet. In der 3. Spalte stehen die experimentell

[1]) GOLDSCHMIDT, V. M. in Stereochemie (Herausgeber FREUDENBERG). Leipzig 1933.

gefundenen Werte, die für die Alkalisalze aus Tabelle 1 und für die NR_4-Salze aus I, S. 154, Tabelle 1, Spalte 2, entnommen sind; in der 4. Spalte stehen die Differenzen aus 2 und 3. In der 5. Spalte sind die Differenzen der berechneten B_0-Werte zwischen dem Jodid und Chlorid des betreffenden Kations aufgeführt, in der 6. Spalte stehen die entsprechenden experimentellen Werte (vgl. I, S. 154, Tabelle 1, Spalte 4).

Man darf diesen Zahlen natürlich keine übertriebene Bedeutung beimessen. Das gilt besonders für die berechneten Absolutwerte. Ihre Differenz zu den experimentellen Werten (Spalte 4), die dem Radiuseffekt entsprechen würde, ist zwar, wie zu erwarten, durchweg negativ und steigt auch mit steigender Ionengröße an, aber viel zu stark, um etwa durch den DEBYE-HÜCKELschen Ansatz wiedergegeben werden zu können. Betrachtet man nicht den Absolutwert von B_0, sondern nur den Unterschied zwischen dem B_0-Wert des Jodids und Chlorids eines bestimmten Kations (Spalte 5 und 6), so fällt erstens der Radiuseffekt heraus und weiterhin fallen die Fehler der Abschätzung naturgemäß nicht so stark ins Gewicht. Der Gang dieser Differenzen wird nun nach Richtung und Größenordnung in großen Zügen richtig wiedergegeben. Stärkere Abweichungen zeigen besonders die $N(C_2H_5)_4$ und $N(C_3H_7)_4$-Salze, doch sind angesichts der groben Abschätzung der theoretischen Werte eher solche Abweichungen zu erwarten als die besser stimmenden Werte der übrigen Salze.

Das in Tabelle 3 nicht aufgeführte Salz $N(CH_3)_3C_5H_{11}J$, das mit $N(C_2H_5)_4J$ isomer ist, zeigt nach I, Fig. 1 (S. 150) praktisch das gleiche osmotische Verhalten wie dieses. Ein Unterschied ist auch nicht zu erwarten, denn man berechnet ja für beide Kationen die gleiche Polarisierbarkeit. Konstitutive Einflüsse treten also hier völlig zurück.

Was nun den Koeffizienten B_μ betrifft, so hat die Bildung von Neutralmolekülen auf die Leitfähigkeit einen doppelt so starken Einfluß wie auf den osmotischen Druck, denn der Effekt auf diesen besteht darin, daß aus zwei Teilen eins wird, während für die Leitfähigkeit aus zwei Teilen Null wird. Was für die Vereinigung gilt, muß mutatis mutandis auch für die bloße Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen gelten. Wenn sich der Dispersionseffekt also vorzugsweise auf entgegengesetzt geladene Ionen auswirkt, so muß er den Koeffizienten B_μ stärker beeinflussen als B_0. Auch diese Forderung wird durch die Tatsachen erfüllt. Während bei den Alkalisalzen mit

verschwindendem Dispersionseffekt beide Koeffizienten gleich groß sind, ist bei den NR_4-Salzen, bei denen der Dispersionseffekt eine erhebliche Rolle spielt, B_u durchweg erheblich positiver als B_0, und zwar in einem mit der Polarisierbarkeit der beteiligten Ionen deutlich steigendem Ausmaße (vgl. I, Fig. 3, S. 153 und Tabelle 1, Spalte 7).

Zusammenfassung.

Die Koeffizienten B_0 und B_u setzen sich im wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen, einem negativen und einem positiven. Der negative ist im Sinne von DEBYE und HÜCKEL auf die endliche Ausdehnung der Ionen zurückzuführen. Er ist gegen individuelle Verschiedenheiten verhältnismäßig unempfindlich und für ihn gilt $B_0 = B_u$. Der positive Anteil beruht auf der gegenseitigen Anziehung der Ionen infolge der kurzperiodischen Störungen der Elektronenumläufe im Sinne von LONDON und kann durch eine rohe Übertragung der LONDONschen Überlegungen auf Lösungen größenordnungsmäßig richtig berechnet werden. Für ihn gilt $B_u > B_0$.

Bei den Alkalisalzen mit ihren verhältnismäßig geringen Polarisierbarkeiten herrscht der negative Anteil vor. Bei den Tetraalkylammoniumsalzen ist der negative Anteil zwar von derselben Größenordnung wie bei den Alkalisalzen, tritt aber wegen der großen Polarisierbarkeit der NR_4-Ionen völlig gegen den positiven Anteil zurück.

Es läßt sich also das extrem verschiedene Verhalten beider Gruppen von Elektrolyten von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus in großen Zügen verstehen, Feinheiten in der Abstufung der einzelnen Werte können jedoch nicht wiedergegeben werden.

B. Experimenteller Teil.

Die Meßmethodik wurde im wesentlichen so beibehalten, wie sie in I geschildert ist, nur wurden einige konstruktive Änderungen vorgenommen, um ein rascheres und bequemeres Arbeiten zu ermöglichen.

I. Gefrierpunktmessungen.

Das Eis für den Außenthermostaten (vgl. I, Fig. 6 links) wurde nicht in Stücken eingeworfen, sondern durch einen kleinen Methylchloridkompressor der Firma „Ate“ in Frankfurt a. M. mit einer Leistung von etwa 220 kcal/Stunde im Thermostaten selbst erzeugt. Zu diesem Zweck wurde die Schlange, in der das Methylchlorid bei etwa $-4°$ verdampft, direkt in das Thermostatenwasser gelegt, so daß sie sich mit einer ziemlich gleichmäßigen, einige Zentimeter dicken Eisschicht überzog. Das Thermostatenwasser selbst wurde durch eine außen angebrachte kleine Zentrifugalpumpe in lebhaften Umlauf versetzt. Die Temperatur

stellte sich im Hochsommer auf etwa $+0{\cdot}20°$, im Winter auf $+0{\cdot}15°$ ein und blieb während einer Meßreihe auf $0{\cdot}01°$ bis $0{\cdot}02°$ konstant. Eine besondere Temperaturregelung ist natürlich nicht nötig, man hat den Kompressor ein- bis zweimal am Tage einige Stunden laufen zu lassen, im ganzen je nach der Jahreszeit 7 bis 12 Stunden am Tag.

Eine Thermostatentemperatur von $+0{\cdot}2°$ konnte für die Gefrierpunktsmessungen wegen der guten Wärmeisolation des Meßraumes (vgl. I, S. 181) und wegen der schnellen Gleichgewichtseinstellung noch ohne weiteres zugelassen werden. Die Leitfähigkeitsmessungen außerhalb des Gefrierpunktapparates, die ebenfalls in dem Thermostaten erfolgten, lassen sich von $+0{\cdot}2°$ noch mit ausreichender Sicherheit auf $0°$ umrechnen, wenn man den Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit

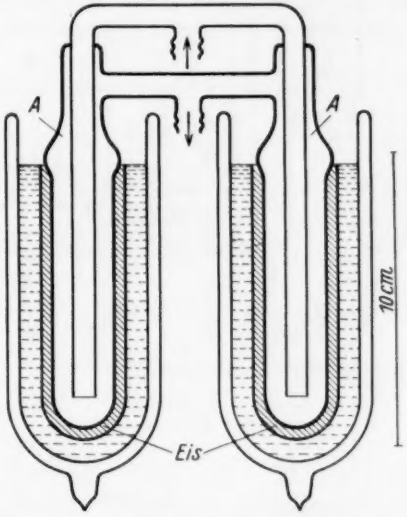


Fig. 4. Anordnung zur Bereitung von reinem luftfreien Eis aus Leitfähigkeitswasser.
In der Figur muß es statt „10 cm" heißen: „20 cm".

des Wassers zugrunde legt (vgl. die Zahlenwerte der Temperaturkoeffizienten der betreffenden Ionenbeweglichkeiten bei Ulich[1])).

Mit Hilfe des Kompressors konnte auch das Eis für die Gefrierpunktmessung selbst bequemer und schneller bereitet werden. Durch die Gefäße *A*, Fig. 4, die in Leitfähigkeitswasser stehen, wurde Methylalkohol von etwa $-8°$ gepumpt, bis sie sich nach $1^1/_2$ Stunden mit einer gleichmäßigen etwa 8 mm dicken Eisschicht überzogen hatten (schraffiert gezeichnet). — Bei dieser Methode ist im Gegensatz zum Einfrieren in einer Schale die Eisoberfläche gegen das Wasser konvex gekrümmt, und dadurch bekommt man auch ohne Abpumpen blasenfreies Eis. Sodann wurde das Eis wie in I beschrieben zerkleinert und zusammen mit dem übriggebliebenen Wasser in die Meßgefäße gefüllt. Die Eigenleitfähigkeit bei der Messung betrug im allgemeinen $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$.

[1]) Ulich, H., Hand- u. Jb. d. chem. Physik. S. 144f.

Die Pumpzellen (I, Fig. 6 *B* 6 bis 10) bekamen eine etwas andere Form (Fig. 5). Die Elektroden haben einen weiteren Abstand, so daß die Zellkonstante einen günstigeren Wert bekommt (0·6); außerdem liegen sie in Nischen und sind dadurch besser vor Verbiegung durch etwa hindurchgerissene Eisstückchen geschützt. Die Schlitze *A* und *B* bieten wegen ihrer Form wohl den Eisstückchen Widerstand, aber praktisch nicht dem Wasser, denn sie haben jeder annähernd den gleichen Querschnitt wie das Rohr. Die geförderte Wassermenge wurde hierdurch gegen früher vergrößert und durch den Horizontalschlitz *A* besser verteilt. Die Gleichgewichtstemperatur stellte sich infolgedessen mit Sicherheit 20 Minuten nach Zugabe von Salz auf $\pm 10^{-5}$ Grad genau ein.

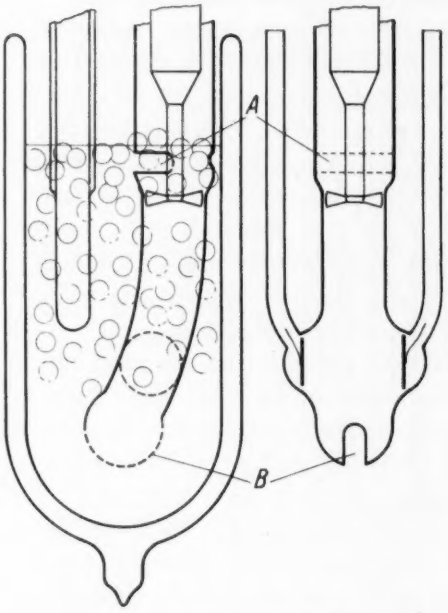


Fig. 5. Inneres des Gefrierpunktapparates. Ergänzung zu I, Fig. 6 (siehe 172/173).

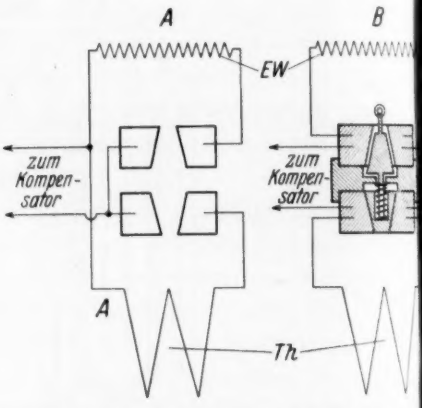


Fig. 6. Schaltschema und Schalterkonstruktion zur Eliminierung von Störspannungen. *Th* = Thermoelement; *EW* = Ersatzwiderstand. *A* Umschaltungsmethode (White[3])); *B* Kurzschlußmethode (Ebert und Lange[4])).

Auch die Eliminierung von Störspannungen wurde technisch vereinfacht. Die Einschaltung des Ersatzwiderstandes und die Ausschaltung des Thermoelementes wurden mechanisch gekuppelt. Den dazu nötigen Doppelschalter und den Ersatzwiderstand zeigt Fig. 6. Der Schalter wurde durch einen Schnurzug von oben betätigt. Die Anordnung arbeitet völlig störungsfrei, und zwar gleichgültig, ob sie in der Schaltung *A* und *B* benutzt wurde. Wesentlich ist vor allem, daß im Schalter selbst keine Spannungen entstehen; das wird durch die angegebene Bauweise mit dicken Kupferblöcken in gutem Wärmekontakt und durch einwandfreie elektrische Kontaktgebung und -lösung mit dem eingeschliffenen Kupfer-

[1]) White, Z. Instrumentenkde **52** (1932) 281. [2]) Ebert, L. und Lange, J., Z. Instrumentenkde **51** (1931) 207; **52** (1932) 552.

stöpsel erreicht. Ferner soll der Störungsschutz so dicht wie irgend möglich an der zu messenden Stromquelle liegen, denn an die dazwischen liegenden Leitungsteile müssen sehr hohe Anforderungen, besonders bezüglich der Isolation gestellt werden (bei der hier erreichten Meßgenauigkeit von 10^{-8} Volt muß der Isolationswiderstand mindestens $10^8\ \Omega$ betragen; vgl. WHITE[1])). Deshalb befindet sich die ganze Einrichtung, Schalter und Ersatzwiderstand zusammen mit einem Schälchen $CaCl_2$ in dem Meßgehäuse des Gefrierpunktapparates selbst (I, Fig. 6 04).

II. Leitfähigkeitsmessungen.

Der Sender wurde durch Fortlassung des Zwischenkreises vereinfacht. Wenn man die Rückkopplung möglichst lose macht und eisenfreie Spulen von geringem OHMschen Widerstand verwendet, sind die Schwingungen rein genug und brauchen nicht durch einen Zwischenkreis gefiltert zu werden. Man muß nur die Brücke

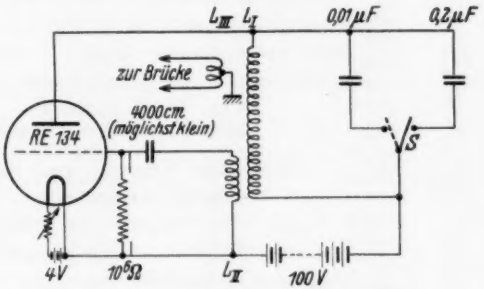


Fig. 7. Schaltung des Brückensenders.

	Windungszahl	Maße der Spulen: ∅ Draht	∅ Spule	Selbstinduktion
L_I	1200	0·5 mm	250 cm	0·3 HENRY
L_{II}	200	0·2 mm		
L_{III}	130	0·5 mm	100 cm	

so lose ankoppeln, daß die Belastung des Senders praktisch unabhängig vom Brückenwiderstand wird, denn die Frequenz des Senders hängt von der Belastung ab. — Hieraus ergab sich die Schaltung der Fig. 7. Mit dem Drehschalter S können vom Meßtisch aus die Frequenzen 650 Hz oder 2800 Hz eingestellt werden. Man kann also jede Messung mühelos bei zwei Frequenzen vornehmen, die sich etwa wie 1:4 verhalten und so nach dem Vorgang von JONES und CHRISTIAN[2]) bequem den Polarisationswiderstand der Elektroden ermitteln. Dieser hängt von ihrer Größe und Platinierung ab[3]) und betrug bei 0° bei 2800 Hz 0·15 Ω, so daß die Messungen dieser Frequenz nur bei den konzentriertesten Lösungen (etwa 100 Ω Meßwiderstand) korrigiert zu werden brauchten.

[1]) WHITE, loc. cit. [2]) JONES, G. und CHRISTIAN, S. M., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 272. [3]) JONES, G. und BOLLINGER, D. M., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 280.

Geerdet wurde die ganze Brückenschaltung genau in der Mitte von L_{III}. Diese kleine Spule ist einlagig gewickelt, so daß sich die Mitte genau ausmessen läßt. Außerdem ist sie zur Vermeidung von unsymmetrischen Kapazitäten genau in der Mitte von L_I und damit auch in der Mitte eines geerdeten Blechgehäuses (das den ganzen Sender umgibt) mit Bändern frei aufgehängt. Abgesehen vom Polarisationswiderstand der Elektroden waren die gemessenen Widerstände innerhalb 0·02% unabhängig von der Frequenz, die Gesamtschaltung war also in Ordnung. Zur Eichung der Meßzellen wurde der neue Wert der 0·1 norm. Standard-*KCl*-Lösung von Jones und Bradshaw[1]) verwendet, der um etwa 0·12% höher ist als der betreffende Wert von Kohlrausch.

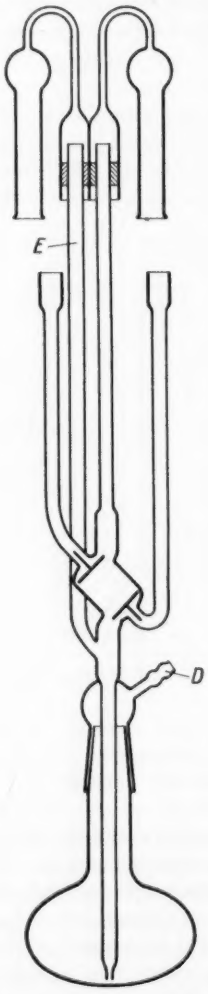


Fig. 8. Elektrolytzelle zur Messung der Äquivalentleitfähigkeit. E = Einfüllrohr; D = Druckrohr. Näheres siehe I, S. 184.

Für die Messungen außerhalb des Gefrierpunktapparates hat sich die in Fig. 8 dargestellte Zellenform als besonders bequem bewiesen. Das Meßverfahren war das gleiche wie in I.

III. Darstellung der Salze.

LiCl. Das Präparat von Merck wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

LiJ. Das Präparat von Merck, das gelb aussah und nach Jod roch, wurde zweimal aus Wasser als Hydrat umkristallisiert und dann sofort verwendet. Die Lösungen waren farblos.

KCl. Das analysenreine Präparat von Merck wurde für einen Teil der Messungen aus Wasser umkristallisiert, doch war diese Maßnahme überflüssig, denn die Messungen mit dem Originalsalz zeigten keine Abweichungen von den Messungen mit dem umkristallisierten Salz.

KJ. Hier gilt das gleiche wie für *KCl*.

CsCl. Das Präparat, das zur einen Hälfte von Merck, zur anderen von Schuchard stammte, wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert. Es zeigte trotzdem noch kräftig die Natriumlinie.

CsJ wurde aus Cs_2CO_3 von Merck hergestellt nach

$$Cs_2CO_3 + CaJ_2 = 2\,CsJ + CaCO_3.$$

Die Caesiumcarbonatlösung wurde mit Calciumjodid bis zum Umschlag von Thymolphthalein versetzt, filtriert und eingedampft. Das Salz wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und zeigte im Handspektroskop weder das Natrium- noch das Calciumspektrum.

[1]) Jones, G. und Bradshaw, B. C., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 1780.

Tabelle 4. Gefrierpunktsmessungen.

Nr.	c	$\Delta T/c$	f_0	$-\Delta(1-f_0)_{exp.}$
		LiCl		
604	0·002007	3·646	0·981	−0·003
605	0·006458	3·624	0·975	0·005
606	0·01441	3·601	0·969	0·013
607	0·02234	3·586	0·965	0·019
608	0·03157	3·566	0·959	0·024
609	0·04125	3·558	0·957	0·032
610	0·05099	3·551	0·955	0·038
611	0·06184	3·531	0·950	0·042
612	0·07668	3·520	0·946	0·049
613	0·1012	3·504	0·942	0·059
688	0·002263	3·677	0·990	0·007
689	0·004634	3·652	0·983	0·008
690	0·007539	3·634	0·978	0·010
691	0·01073	3·619	0·974	0·012
692	0·01434	3·606	0·970	0·013
693	0·01825	3·592	0·966	0·016
694	0·02255	3·583	0·964	0·020
695	0·02646	3·573	0·962	0·022
696	0·03096	3·565	0·959	0·024
697	0·03903	3·555	0·956	0·029
698	0·05190	3·543	0·953	0·037
699	0·06291	3·528	0·949	0·041
700	0·07472	3·518	0·946	0·047
701	0·08592	3·518	0·946	0·054
		LiJ		
615	0·005536	3·646	0·981	0·008
616	0·01095	3·626	0·976	0·014
617	0·01620	3·611	0·971	0·018
618	0·02174	3·603	0·969	0·023
619	0·02627	3·588	0·965	0·025
620	0·03537	3·590	0·965	0·035
621	0·04687	3·578	0·962	0·042
622	0·05419	3·582	0·962	0·049
623	0·08618	3·584	0·962	0·071
624	0·1123	3·588	0·963	0·087
	KCl siehe I, Tabelle 3m (S. 165)			
		KJ		
592	0·004249	3·630	0·977	0·001
593	0·008815	3·615	0·972	0·007
594	0·01717	3·582	0·963	0·012
595	0·02554	3·563	0·958	0·017
596	0·03405	3·547	0·953	0·021
597	0·04208	3·537	0·950	0·025
598	0·05006	3·522	0·946	0·028
599	0·05784	3·512	0·943	0·031
600	0·06892	3·498	0·938	0·035

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	c	$\Delta T/c$	f_0	$-\Delta(1-f_0)_{exp.}$
704	0·002615	3·678	0·990	0·008
705	0·004708	3·636	0·978	0·004
706	0·007065	3·620	0·974	0·005
707	0·009052	3·612	0·972	0·007
708	0·01164	3·595	0·967	0·007
709	0·01631	3·583	0·964	0·011
710	0·02075	3·573	0·961	0·013
711	0·02536	3·565	0·958	0·017
712	0·03174	3·552	0·955	0·021
713	0·03901	3·539	0·951	0·024
714	0·04759	3·523	0·946	0·027
		CsCl		
626	0·004910	3·629	0·977	0·003
627	0·009755	3·603	0·970	0·006
628	0·01452	3·572	0·961	0·005
629	0·01878	3·551	0·955	0·006
630	0·02872	3·521	0·947	0·009
631	0·03840	3·493	0·939	0·011
632	0·05535	3·462	0·931	0·018
716	0·001751	3·671	0·988	0·003
717	0·003612	3·650	0·982	0·005
718	0·007034	3·614	0·972	0·003
719	0·01086	3·599	0·968	0·007
720	0·01404	3·583	0·964	0·008
721	0·01853	3·567	0·960	0·010
722	0·02615	3·537	0·951	0·011
723	0·03402	3·517	0·946	0·014
724	0·04165	3·496	0·940	0·015
725	0·05020	3·478	0·935	0·018
726	0·05784	3·467	0·932	0·020
727	0·06527	3·455	0·928	0·023
728	0·07646	3·437	0·923	0·026
		CsJ		
667	0·001579	3·691	0·993	0·008
668	0·004038	3·661	0·985	0·009
669	0·006609	3·638	0·979	0·009
670	0·009995	3·620	0·974	0·011
671	0·01458	3·618	0·973	0·017
672	0·01965	3·601	0·968	0·020
673	0·02406	3·585	0·963	0·021
674	0·03014	3·566	0·957	0·022
675	0·03850	3·550	0·953	0·025
678	0·001937	3·704	0·997	0·013
679	0·003951	3·678	0·990	0·013
680	0·006075	3·656	0·983	0·012
681	0·009333	3·641	0·979	0·015
682	0·01402	3·618	0·973	0·017
683	0·01974	3·597	0·966	0·018
684	0·02597	3·573	0·960	0·020

Tabelle 5. Leitfähigkeitsmessungen.

Nr.	c	Λc	f_u	$-J(-f_u)_{\text{exp.}}$
		LiCl		
	0·0	60·5		
425	0·003117	58·33	0·964	0·004
426	0·005406	57·64	0·953	0·005
427	0·009528	56·75	0·938	0·007
428	0·01898	55·49	0·917	0·015
429	0·02856	54·59	0·902	0·022
432	0·006860	57·24	0·946	0·005
433	0·01515	55·94	0·925	0·012
526	0·04801	53·17	0·879	0·034
527	0·0958	51·04	0·844	0·063
528	0·1291	50·03	0·827	0·080
529	0·1781	48·82	0·807	0·105
530	0·2312	47·77	0·790	0·130
		LiJ		
	0·0	62·0		
482	0·001475	60·47	0·975	0·002
483	0·006020	58·98	0·951	0·005
484	0·01334	57·82	0·933	0·013
485	0·02218	56·85	0·917	0·020
486	0·03148	56·16	0·906	0·029
487	0·05079	55·13	0·889	0·047
488	0·07204	54·29	0·876	0·062
489	0·1297	53·01	0·855	0·105
532	0·0895	53·96	0·870	0·078
533	0·1182	53·20	0·858	0·096
534	0·1704	52·06	0·840	0·127
535	0·2095	51·41	0·829	0·147
536	0·2505	50·82	0·820	0·167
		KCl		
	0·0	81·6		
332	0·0003807	81·34	0·997	0·008
333	0·001705	79·98	0·980	0·004
334	0·003617	79·03	0·969	0·004
335	0·005654	78·30	0·960	0·004
336	0·01109	77·20	0·946	0·007
337	0·01785	76·12	0·933	0·011
338	0·03245	74·69	0·916	0·020
509	0·03123	74·77	0·916	0·019
510	0·05974	73·00	0·895	0·037
511	0·1117	71·09	0·871	0·065
		KJ		
	0·0	82·8		
368	0·000473	82·06	0·991	0·004
369	0·001503	81·03	0·979	0·001

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	c	Λc	f_μ	$-J(1-f_\mu)_{\text{exp.}}$
370	0·002972	80·37	0·971	0·002
371	0·005705	79·64	0·962	0·005
372	0·01236	78·29	0·946	0·009
373	0·02259	76·98	0·930	0·021
374	0·03274	76·14	0·920	0·024
375	0·04554	75·46	0·911	0·035
376	0·06040	74·77	0·903	0·045
377	0·07716	74·13	0·895	0·055
379	0·001056	81·57	0·985	0·004
380	0·002390	80·79	0·976	0·003
381	0·004542	79·96	0·966	0·005
382	0·007632	79·29	0·958	0·008
383	0·01505	77·93	0·941	0·012
384	0·02377	76·78	0·927	0·016
386	0·04540	75·41	0·911	0·033
387	0·06255	74·61	0·901	0·045
388	0·07667	74·16	0·896	0·055
389	0·08962	73·76	0·891	0·062
519	0·04455	75·48	0·912	0·033
520	0·0985	73·40	0·887	0·067
521	0·1374	72·54	0·876	0·089
522	0·1720	71·96	0·869	0·108
523	0·2063	71·52	0·864	0·125
524	0·2535	70·99	0·857	0·147
		CsCl		
	0·0	84·2		
462	0·000713	83·19	0·988	0·003
463	0·001069	82·64	0·982	0·000
464	0·002825	81·91	0·973	0·003
465	0·004023	81·44	0·967	0·004
466	0·005597	80·93	0·961	0·004
467	0·008222	80·24	0·953	0·005
468	0·01258	79·36	0·943	0·007
469	0·01849	78·43	0·932	0·009
470	0·03039	77·05	0·915	0·015
543	0·005157	81·14	0·964	0·005
544	0·01182	79·50	0·945	0·007
545	0·01879	78·34	0·931	0·009
546	0·02943	77·09	0·916	0·014
547	0·03827	76·31	0·907	0·018
548	0·04758	75·60	0·898	0·022
549	0·05767	75·01	0·891	0·028
550	0·07072	74·29	0·883	0·034
551	0·08925	73·44	0·873	0·043
552	0·1042	72·90	0·866	0·050
		CsJ		
	0·0	(86·6)		
637	0·004656	83·86	0·969	0·007
638	0·01016	82·00	0·947	0·003
639	0·01550	81·00	0·936	0·005

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	c	Λc	f_μ	$-\Delta(1-f_\mu)_{\text{exp.}}$
640	0·02205	80·37	0·928	0·012
641	0·03217	79·32	0·916	0·016
642	0·04188	78·52	0·907	0·022
643	0·05157	77·89	0·899	0·026
644	0·06375	77·16	0·891	0·032
645	0·07800	76·52	0·884	0·040
646	0·09049	75·90	0·877	0·045
647	0·1039	75·15	0·868	0·048
648	0·1191	74·82	0·864	0·057
652	0·000605	85·44	0·987	0·000
654	0·002680	83·74	0·967	−0·004
655	0·004452	83·44	0·964	0·001
656	0·007170	82·62	0·954	0·002

IV. Fehlerdiskussion.

Durch die erwähnten technischen Veränderungen ist der Fehler der einzelnen Messung gegenüber I nicht wesentlich verkleinert worden, jedoch wurde das Arbeiten sehr vereinfacht, so daß die Kurven dichter mit Meßpunkten besetzt werden und dadurch ihre Lage sicherer festgelegt werden konnte. Die Hauptfehler liegen jetzt nicht mehr auf physikalischem, sondern auch chemischem Gebiet.

Das gilt, nach den Messungen zu urteilen, besonders für die Lithium- und Cäsiumsalze. Erstens schneiden die osmotischen Kurven die Ordinate nicht im Nullpunkt, sondern bei $-0{\cdot}003$ bis $-0{\cdot}007$; die Grenzwerte ihrer molaren Gefrierpunktserniedrigung sind also in Wirklichkeit um 0·3 bis 0·7 % größer als 3·718°/Mol, und außerdem sind ihre Λ_0-Werte wahrscheinlich zu hoch. Beides beruht wohl auf verhältnismäßig geringfügigen Verunreinigungen durch höherwertige Ionen, die durch Umkristallisieren nicht entfernt werden konnten. Die Neigungen der osmotischen und der Leitfähigkeitskurven, auf die es in dieser Arbeit in erster Linie ankommt, werden dadurch praktisch nicht berührt, und die Zahlenwerte für B_0 und B_μ (Tabelle 1) dürften daher auf $\pm 0{\cdot}1$ richtig sein[1]), dagegen sind die Λ_0-Werte dieser Salze vielleicht um eine Einheit falsch. Die Λ_0-Werte der

[1]) Erfreulich ist die gute Übereinstimmung der Gefrierpunktmessungen an Lithiumchlorid mit denen von Scatchard und Prentiss (J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4355) bei höheren Konzentrationen. Bei geringen Konzentrationen streuen die Werte von Scatchard und Prentiss, wie zu erwarten, verhältnismäßig stark. Vgl. I, Tabelle 7, S. 186, wo die Fehler der verschiedenen Meßmethoden zusammengestellt sind.

Kaliumsalze sind wegen der großen Reinheit der Präparate und der Zuverlässigkeit des Extrapolationsverfahrens (nach SHEDLOVSKY[1]) wahrscheinlich auf $\pm 0{\cdot}1$ richtig. Aus der Differenz $\Lambda_{0KJ} - \Lambda_{0KCl} = 1{\cdot}2$ und $\Lambda_{0Cl'} = 41$[2]) berechnet man $\Lambda_{0J'} = 42$ (0°). Einen Vergleich zwischen den gefundenen Λ_0-Werten und denen, die man nach der Zusammenstellung der Ionenbeweglichkeiten von EBERT[2]) findet, gibt Tabelle 6. Die Unsicherheit der EBERTschen Zahlen dürfte bei etwa $\pm 0{\cdot}5$ liegen und bei den Cäsiumsalzen noch etwas größer sein.

Tabelle 6.

	LiCl	*LiJ*	*KCl*	*KJ*	*CsCl*	*CsJ*
Λ_0 (EBERT)	59	60·2	81	82·2	84·5	85·7
Λ_0 (gemessen)	60·5	62·0	81·6	82·8	84·2	86·6
Differenz	1·5	1·8	0·6	0·6	−0·3	0·9

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gestatte ich mir für die Überlassung der sehr wertvollen Apparate meinen ergebensten Dank auszusprechen.

[1]) SHEDLOVSKY, TH., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1405. [2]) EBERT, L., Handb. d. Exper. Physik, XII/1, 378.

Über Reaktionen, bei denen ein Austausch von Metallatomen zwischen einer Gasphase und einer festen Phase stattfindet.

Von

Gottfried Becker, Eduard Hertel und **Clemens Kaster.**

(Aus der physik.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 36.)

1. Ein *HCl*-haltiger Strom von Wasserstoff beladt sich bei der Berührung mit metallischem Chrom bei 950° mit $CrCl_2$, das an der Oberfläche von Eisen mit diesem in Reaktion tritt, wobei *Fe*-Atome gegen *Cr*-Atome ausgetauscht werden. An die Reaktion schließt sich eine Diffusion von Chrom in das Eisen an, wodurch Mischkristalle *Cr—Fe* entstehen.

2. Das Chrom hat in der chromlegierten Schicht ein Konzentrationsgefälle von außen nach innen. Mit dem Eindringen des Chroms in das Eisen findet eine Neubildung der Kristallite statt. Die chromlegierte Schicht hat den strukturellen Feinbau eines kubisch körperzentrierten Gitters mit der Würfelkante 2·87 Å. Sie ist von dem eisernen Grundgefüge durch eine Zwischenschicht getrennt, die aus dem Eutektikum 90% *Fe*, 5% *Cr*, 5% *C* besteht.

3. In analoger Weise verhält sich $CrCl_2$ bei der pneumolytischen Übertragung auf Nickel und Kobalt.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht worden, chemische Vorgänge, die sich zwischen einer festen, metallischen Phase und einer in der Gasphase befindlichen Metallverbindung abspielen, mit Diffusionsvorgängen innerhalb der festen Phase derart zu koppeln, daß ein Austausch der Metallatome der festen und der gasförmigen Phase stattfindet, ohne von einer Lockerung des Gefüges der festen Phase begleitet zu sein. Solche Vorgänge dürften von nicht unerheblichem technischen Interesse sein, wenn es gelingt, edleres oder leicht passivierbares Metall auf dem genannten Weg in der Oberfläche des unedleren oder leicht aktivierbaren Metalls anzureichern, ohne die Gestalt der Oberfläche und das Volumen des Werkstücks zu verändern. Die praktische Anwendbarkeit der Methode verlangt darüber hinaus, daß sich der Prozeß bei Temperaturen vollzieht, bei denen keine erhebliche Strukturänderung des inneren Gefüges des Probestücks (Rekristallisation) eintritt. Wie aus den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen hervorgeht, ist es gelungen, Chrom in den Oberflächenpartien von Eisen, Nickel und Kobalt

unter Wahrung der Maßhaltung der Probestücke bis zu einer einen guten Korrosionsschutz gewährenden Konzentration anzureichern. Im folgenden soll über die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Verfahrens berichtet werden.

Belädt man einen Wasserstoffstrom von Atmosphärendruck mit gasförmigem Chromchlorid und läßt ihn bei etwa 950° über metallisches Eisen streichen, so findet eine Reaktion statt gemäß dem Schema:

$$Fe + CrCl_x = FeCl_x + Cr,$$

wobei zunächst offen bleiben möge, ob $x = 3$ oder $x = 2$ zu setzen ist. Diese Reaktion kann naturgemäß nur durch die Phasengrenzfläche, also an der Oberfläche des Eisens stattfinden. Da sich aber an die Austauschreaktion bei der herrschenden Temperatur eine Diffusion des Chroms in das Eisen und des Eisens in das Chrom anschließt,

Fig. 1. „Chromierte" Eisenprobe. *a* nach dem Anschleifen, *b* nach dem Herauslösen des Eisenkernes mit Salpetersäure, *c* chromierte Schicht zusammengedrückt.

macht die Reaktion nicht nach Bildung einer monoatomeren Chromschicht halt, sondern sie verläuft in dem Maß weiter, in dem durch die Diffusion Eisenatome an die Oberfläche und von dort zum Austausch mit den Chromatomen der Gasphase gelangen. Läßt man dem in der Kombination von Reaktion und Diffusion bestehenden Vorgang genügend Zeit, so kann man beachtliche Eindringungstiefen des Chroms in das Eisen (bis zu 1 mm) erzielen (Fig. 1). Daß es sich nicht um einen Niederschlag des Chroms auf der Oberfläche handelt, geht daraus hervor, daß das Probestück sein Volumen nicht ändert (die Probestücke bleiben bis in die feinsten Einzelheiten maßhaltig), daß die Gewichtsänderung dem Austausch des aufgenommenen Chroms gegen die äquivalente Menge Eisen entspricht, und daß die chromhaltige Schicht ein Konzentrationsgefälle von außen nach innen aufweist. Es hat eine „Chromierung" der Oberflächenschicht stattgefunden, keine „Verchromung". Die Erforschung des strukturellen Aufbaus der erzeugten chromhaltigen Schichten läßt nun erkennen, daß der aus der Kombination von Reaktion und Diffusion bestehende

Austauschvorgang von zwei weiteren Vorgängen begleitet ist. Der eine besteht in einer Bildung neuer Kristallite in der vom Chrom durchdrungenen Schicht, der andere in der Ausbildung einer Zwischenschicht zwischen chromierter Schicht und Grundgefüge.

Die Erzeugung der chromhaltigen Schichten.

Ein 110 cm langes Reaktionsrohr aus Silimanit mit 5 cm lichter Weite wird in einen elektrischen Ofen so eingebaut, daß an beiden Enden etwa 15 cm des Rohres aus dem Ofen herausragen. Diese Enden sind mit Spiralwindungen aus Bleirohr umgeben, durch das Kühlwasser geleitet wird, so daß das Rohr beiderseits mit Gummistopfen verschlossen werden kann. Durch einen Gummistopfen wird ein Gaszuführungsrohr eingeführt, durch den anderen ein Ableitungsrohr sowie das Schutzrohr für das Thermoelement. Wasserstoff aus einer Bombe wurde zunächst durch mehrere Waschflaschen geleitet, die mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt waren, um den Sauerstoff zu absorbieren. Der Wasserstoffstrom konnte nun so gesteuert werden, daß er entweder sofort oder erst nach Passieren einiger mit rauchender Salzsäure gefüllten Gaswaschflaschen in die Trockenvorrichtung ($CaCl_2$, H_2SO_4) und von da in das Reaktionsrohr gelangte. Nach dem Austritt aus dem Reaktionsrohr gelangen die Gase durch eine Waschvorrichtung, die als Sicherheitsvorrichtung und zur Aufnahme der Reaktionsprodukte dient, ins Freie.

Das Reaktionsrohr wurde auf der Seite, auf der das Gas eintrat, im Innern des Ofens mit Brocken aus metallischem Chrom oder Ferrochrom beschickt. Das Probestück befand sich in der Mitte des Rohrs. Es erwies sich als zweckmäßig, das Probestück auf Bröckchen aus Chrom zu lagern, um dem Gas den allseitigen Zutritt zur Oberfläche zu ermöglichen. Vor dem Anheizen wurde die gesamte Apparatur mit trockenem, sauerstoffreiem Wasserstoff gefüllt, der auch während der Anheizperiode die Apparatur durchströmte. War die Versuchstemperatur erreicht, so wurde der Wasserstoff auf dem Umweg über die Salzsäure geleitet, so daß er sich mit gasförmigem Chlorwasserstoff beladen konnte. Dieser reagiert im Ofen mit dem vorgelegten Chrom unter Bildung von $CrCl_2$, so daß dieses in die Gasphase und mit dieser an die Oberfläche des Probestücks gelangt. Nach Abbruch der Reaktion läßt man das Rohrinnere im Wasserstoffstrom erkalten. Orientierende Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 900 und 1100° durchgeführt, wobei sich Temperaturen

zwischen 950 und 980° als optimal erwiesen. Bei Temperaturen unter 900° wird die Diffusionsgeschwindigkeit zu gering, bei Temperaturen über 980° findet eine erhebliche Kornvergröberung im Kernmaterial statt.

Die chemische Beschaffenheit der chromlegierten Schicht.

Durch das Eindringen des Chroms in die Oberfläche des Probestücks wird dieses völlig widerstandsfähig gegen Salpetersäure aller Konzentrationen und aller Temperaturen gemacht. Außerdem ist es rostfrei. Legt man einen Teil des Eisenkerns frei und läßt Salpetersäure einwirken, so löst sich das Innere heraus. Was übrig bleibt ist ein Blech mit 25% Chromgehalt. Es läßt sich zusammendrücken ohne rissig zu werden (Fig. 1).

Aus diesem Blech wurden schmale (0·2 mm breite) Streifen geschnitten und der röntgenographischen Strukturanalyse nach DEBYE-SCHERRER mit Cu_K-Strahlung unterworfen. Die Auswertung der Diagramme (Tabelle 1) ergibt eindeutig, daß die Kristallite der Schicht ein kubisch raumzentriertes Gitter bilden, dessen Kantenlänge $a_w = 2{\cdot}87$ Å beträgt. In Tabelle 1 sind die Werte $\sin^2\vartheta$ ber. aus einer quadratischen Form für einen Chrom-Eisenmischkristall mit etwa 20% Chromgehalt errechnet worden. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von E. C. BAIN[1]) sind die Kristallite der Schicht als kubisch raumzentrierte Chrom-Eisenmischkristalle vom Typus A_2 ohne Überstruktur zu deuten.

Tabelle 1.

2ϵ	$\sin^2\vartheta$ gef.	ber.	Indices
44·0	0·140	0·144	0 1 1
64·6	0·286	0·288	0 0 2
82·0	0·430	0·432	1 1 2
98·8	0·576	0·576	0 2 2
116·0	0·719	0·720	0 1 3
136·4	0·862	0·864	2 2 2

Der Vergleich mit einer Aufnahme aus dem Eisen des Kernmaterials ergab, daß beim Eindringen des Chroms in das Eisen tatsächlich eine Aufweitung des Gitters erfolgt.

Um die Verteilung des Chroms in der Schicht zu studieren, stellten wir zylindrische Probekörper von 100 mm Länge und 20 mm Durchmesser aus Weicheisen auf einer Präzisionsdrehbank her, wobei besonderer Wert darauf gelegt wurde, daß die Stücke überall das gleiche Maß hatten. Das Abdrehen erfolgte bei Lagerung der

[1]) BAIN, E. C., Chem. metallurg. Engng. **28** (1923) 21.

Probestücke auf toten Spitzen. Das Einspannen des Stahls und die Translation des Supports erfolgten immer an der gleichen Stelle der Drehbank, um Toleranzen im Bett der Bank und an der Spindel immer auf die gleichen Partien der Werkstücke entfallen zu lassen, so daß ein gleichmäßiges Abheben der Schicht gewährleistet war. Die Drehbank wurde während des Versuchs nicht benutzt, so daß sie ihre Stellung behielt. Nach dem Chromieren wurde das Probestück wieder eingespannt und nacheinander Schichten von 0·01 mm Dicke von der Oberfläche abgehoben. Die von jeder Schicht abfallenden Drehspähne wurden sorgfältig gesammelt, im Mörser verrieben und analysiert. Die Proben wurden mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen und mit 0·05 norm. Fe_2SO_4-Lösung titriert. Dabei ergab sich, daß durchweg in den äußeren Teilen der Schicht der Chromgehalt stetig von außen nach innen abnimmt, daß aber von einer gewissen Konzentration an (etwa 15%) der Chromgehalt sprungartig absinkt. In Fig. 2 sind die Resultate der Analysen an zwei Probekörpern in Funktion vom Abstand der Schicht von der Oberfläche angegeben. Verschiebt man die untere Kurve parallel mit sich selbst nach rechts, so kann man sie mit dem unteren Teil der oberen Kurve annähernd zur Deckung bringen. Die Erklärung für den Verlauf der Kurven ergibt sich durch das Studium des strukturellen Aufbaus der Schichten.

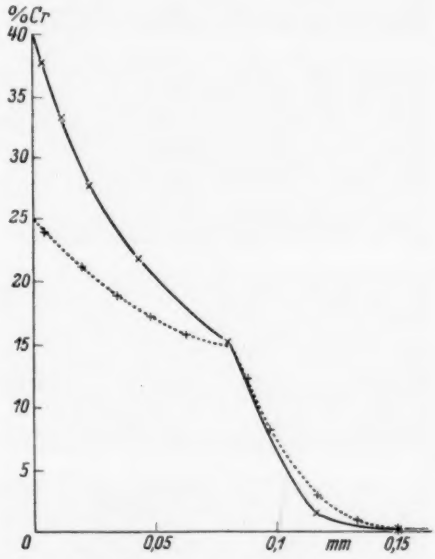


Fig. 2. Abhängigkeit des Chromgehaltes der chromierten Schicht von der Entfernung von der Oberfläche. Erste Probe mit 24% maximalem Chlorgehalt, zweite Probe mit 40% maximalem Chromgehalt.

Der strukturelle Aufbau der Schichten.

Probestücke verschiedenster Form und Zusammensetzung wurden nach der Chromierung zunächst senkrecht zur Oberfläche durchschnitten, die Schnittflächen eben geschliffen und poliert. Die chro-

mierte Schicht tritt bereits dem bloßen Auge erkennbar, deutlicher unter dem Mikroskop in Erscheinung. Ätzt man den Schliff schwach an, so wird die chromierte Schicht innerhalb des Bereichs der Chromgehalte bis hinab zu 15 bis 12% nicht merklich angegriffen. Erst bei längerer Anwendung stärkerer Ätzmittel wie Königswasser oder Lösungen von Ferrichlorid in Salpetersäure wird die Schicht erheblich angegriffen. Alle Schliffbilder lassen übereinstimmend folgendes erkennen: 1. Die Schicht folgt in allen Einzelheiten der Oberfläche des Probekörpers. Sie hat überall nahezu gleiche Dicke, die innere Begrenzung der Schicht läuft ihrer äußeren Begrenzung parallel. Wo der Probekörper Kanten und Ecken hat, erscheint die innere Begrenzung der Schicht abgerundet, was darauf zurückzuführen ist, daß die Diffusion des Chroms in das Eisen hier von mehreren

Fig. 3. Wirkung fortschreitender Ätzung auf einen Schnitt senkrecht zur chromierten Oberfläche. Bild *b* und *c* zeigen deutlich das Auftreten einer „Zwischenschicht". Diese in Bild *d* schon völlig herausgelöst. In *d* und *e* erscheint auch die Schicht angegriffen. Bild *f* zeigt die Schicht im Ätzgrad von *e* in der Aufsicht an der gleichen Stelle wie *e*.

Seiten angreift, so daß in der Diagonalrichtung das Konzentrationsgefälle größer ist als in den benachbarten Gebieten. 2. Die Kristal-

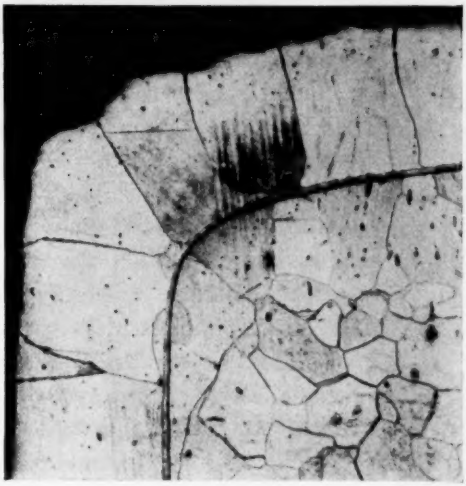


Fig. 4. Schnitt senkrecht zur Oberfläche an einer Kante, schwach geätzt.

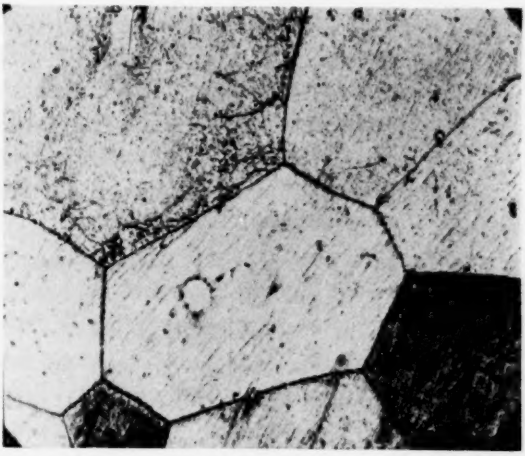
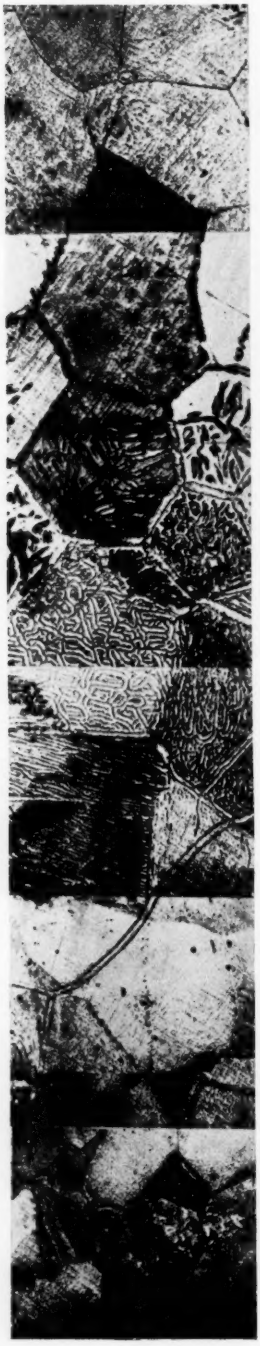


Fig. 5. Schnitt durch die Schicht parallel zur Oberfläche, geätzt.

lite des Grundgefüges sind in der Schicht fast völlig verschwunden, innerhalb der Schicht haben sich neue Kristallite gebildet, nur ganz vereinzelt ragen Kristallite des Grundgefüges in die chro-



mierte Schicht hinein. Die Kristallite der Schicht zeigen deutlich die Tendenz, ihre Grenzflächen senkrecht zur Oberfläche zu orientieren (Fig. 4). Schliffe, die parallel zur Oberfläche in deren unmittelbarer Nähe angefertigt werden, zeigen durchweg gleiches Aussehen (Fig. 5), unabhängig von der Struktur des Grundgefüges. 3. Der Kohlenstoffgehalt der chromierten Schicht liegt unterhalb der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit. 4. Zwischen der homogenen Chrom-Eisenschicht und dem Grundgefüge läßt sich durchweg eine Zwischenschicht erkennen. Diese tritt um so stärker in Erscheinung, je dicker die Schicht selbst und je größer der Kohlenstoffgehalt des Eisens ist.

Um in den strukturellen Aufbau der Schicht und der Zwischenschicht tiefer einzudringen, wurden folgende Wege beschritten. 1. Aus reinstem Elektrolyteisen der Firma Heraeus (Kohlenstoffgehalt 0·05%) wurden quaderförmige Probestücke geschnitten, deren Seiten eben geschliffen und hoch poliert wurden. Nach der Chromierung wurde das Probestück senkrecht zu einer Fläche durchgesägt, die Schnittfläche geschliffen, poliert und angeätzt, um die Eindringungstiefe des Chroms zu ermitteln. Dann wurde eine Seitenfläche angeätzt und an einer charakteristischen Stelle mikrophotographiert. Danach wurden etwa $^2/_3$ der Schicht weggeschliffen. Das Schliffbild zeigt als einzige Veränderung eine eben bemerkbare Verbreiterung der Trennungslinien der Kristallite. Dann wurde der Vorgang: Schleifen, Polieren, Ätzen, Aufnehmen

Fig. 6. Schrägschliff durch Schicht, Zwischenschicht und Grundgefüge. Neigung 0·005:1. Chromiertes Elektrolyteisen, $C = 0{\cdot}05\%$. Vergrößerung 200.

solange wiederholt, bis das Grundgefüge freigelegt ist. Hierbei verändert sich das Bild folgendermaßen. Die interkristallinen Zwischenräume verbreitern sich immer mehr, die Kristallite der Schicht verschwinden nach und nach, eine neues Gefüge tritt in Erscheinung, seine Einzelheiten sind nicht deutlich zu erkennen, es gehört einer äußerst dünnen Schicht an, die bald verschwindet, so daß das Gefüge des reinen Eisens freigelegt wird. 2. Um über die Struktur der Zwischenschicht Aufschluß zu erhalten, wurde wieder eine Fläche eines chromierten quaderförmigen Eisenstücks von $^2/_3$ der chromlegierten Schicht befreit und dann die Fläche schräg angeschliffen, so daß die Schliffebene eine Neigung von etwa 0·005:1 gegen die ursprüngliche Oberfläche hatte. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, die gewünschte Aufgabe befriedigend zu lösen. Von dem angeätzten Schrägschliff durch die Zwischenschicht wurde dann eine kontinuierliche Reihe von metallmikroskopischen Aufnahmen angefertigt, die paßgerecht aneinandergereiht ein Gesamtbild des Schrägschliffes ergaben (Fig. 6). Das so gewonnene Bild läßt deutlich erkennen, daß gegen das untere Ende der Chrom-Eisenkristallite die interkristallinen Zwischenräume bedeutend zunehmen, und daß das Material in ihnen heterogenes Gefüge aufweist. Unter der Schicht der Chrom-Eisenkristallite befindet sich eine sehr dünne Schicht (0·01 bis 0·02 mm stark) mit lamellarem Gefüge, das den Eindruck eines Eutektikums macht. In der Tat stimmt das Bild dieser Schicht in jeder Beziehung überein mit dem Bild, daß man erhält, wenn man die eutektische Legierung 90% Eisen, 5% Chrom, 5% Kohlenstoff erstarren läßt.

Deutung der Versuchsergebnisse.

An der Oberfläche des Eisens findet die Reaktion zwischen Chromchlorid und Eisen statt, infolge deren Chromatome in das Eisengitter eintreten. Die Chromatome diffundieren weiter nach innen, dabei bilden sie mit dem Eisen Mischkristalle, die anscheinend frei von Kohlenstoff sind. Die sich neubildenden Kristallite wachsen von der Oberfläche her ins Innere des Werkstücks hinein. In dem Raum zwischen den Chrom-Eisen-Mischkristallen und dem Eisengrundgefüge sowie in den Zwischenräumen zwischen den Mischkristallkristalliten reichert sich vermutlich während des Diffusionsvorganges Kohlenstoff an, wobei eine eutektische Legierung der Zusammensetzung 5% Chrom, 5% Kohlenstoff, 90% Eisen entsteht. Beim Anwachsen der Schicht der Mischkristalle müssen die Eisenatome aus

dem Kerngefüge durch die eutektische Schicht diffundieren. Wenn dieser Diffusionsvorgang langsamer verläuft als die Diffusion des Chroms in das Eisen, so muß in der Schicht der Mischkristalle eine

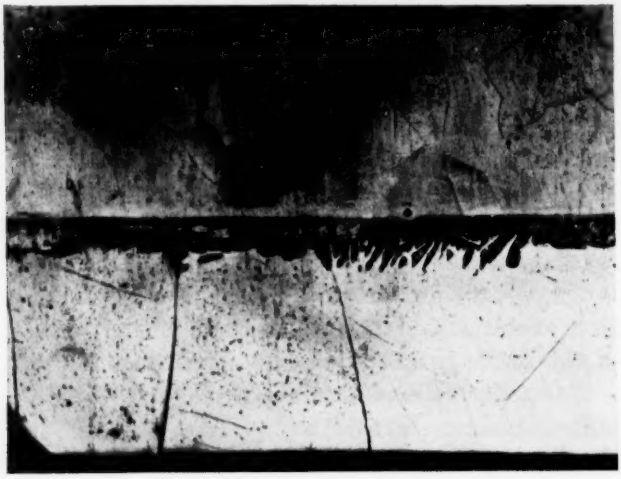


Fig. 7. Schnitt senkrecht zur Oberfläche. Eisen mit 0·14% *C*.

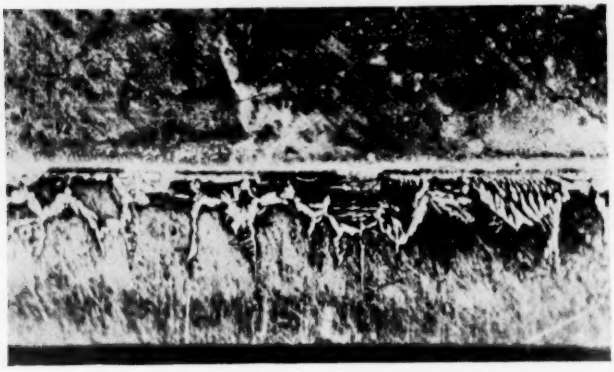


Fig. 8. Schnitt senkrecht zur Oberfläche. Eisenlegierung mit 0·2% *C*, 1% *Cr*, 4·5% *Ni*.

zeitlich zunehmende Anreicherung des Chroms stattfinden, während in der kohlenstoffhaltigen eutektischen Schicht der Chromgehalt konstant (= 5 %) bleibt und in das Innere des Kerngefüges nur sehr wenig Chromatome gelangen. So findet an Hand der Schliffbilder der Verlauf der Kurven in Fig. 2 eine befriedigende Erklärung.

Verhalten anderer Metalle.

Nickel und Kobalt zeigen in ihrem Verhalten bezüglich der Chromierung weitgehende Analogie zum Eisen. Auch hier erhalten wir aus neugebildeten Kristalliten bestehende chromhaltige Schichten, die vom Grundgefüge durch eine entsprechend dem sehr geringen Kohlenstoffgehalt sehr dünne eutektische Schicht getrennt sind. Im Gegensatz zum Eisen sind die zwischen den Chrom-Nickelkristalliten gelagerten eutektischen Lamellen breiter und überall gleich dick (Fig. 9 im Gegensatz zu Fig. 4).

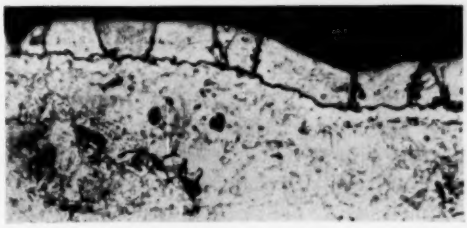


Fig. 9. Schnitt senkrecht zur Oberfläche. Chromiertes Nickel.

Es wurde noch der Versuch gemacht, in analoger Weise auf dem Weg über eine Gasphase Gold auf Silber und Silber auf Kupfer einwirken zu lassen. Diese Versuche haben jedoch zu keinem positiven Ergebnis geführt, trotzdem die Voraussetzungen den bei den oben besprochenen Systemen herrschenden weitgehend entsprechen.

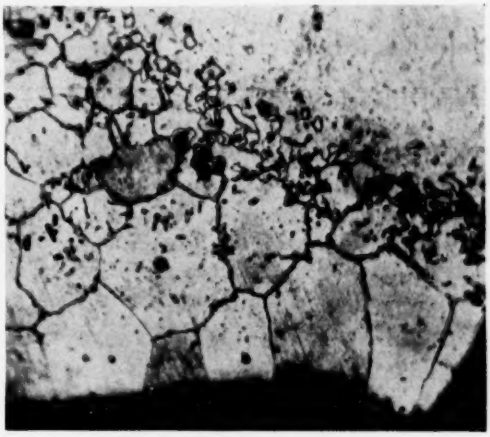


Fig. 10. Schrägschliff durch Schicht, Zwischenschicht und Grundgefüge. Chromiertes Nickel.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Wissenschaftlichen Akademikerhilfe bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Verleihung von Stipendien (an B. und K.) zu großem Dank verpflichtet.

Die Gesetze der Ausscheidung kleinster Fremdsubstanzmengen mit auskristallisierenden Niederschlägen.

Von

N. Riehl.

(Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Auergesellschaft.)

(Eingegangen am 10. 7. 36.)

Bei der Ausscheidung kleinster Fremdsubstanzmengen mit auskristallisierenden Niederschlägen sind drei verschiedene Fälle zu unterscheiden. In jedem dieser Fälle gilt ein besonderes Gesetz für die Verteilung der Mikrokomponente zwischen Lösung und Kristall. Diese drei Fälle sind die folgenden:

1. Langsame Kristallisation aus gesättigter Lösung. Das Verhältnis Mikrokomponente: Makrokomponente in jeder sich abscheidenden Molekularschicht ist proportional dem jeweilig bestehenden Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung. Für den Gesamtkristall ergibt sich so der Doerner-Hoskinssche Verteilungssatz. Wird die Mikrokomponente im Kristall angereichert, so ist die mittlere Partie des Kristalls reicher an der Mikrokomponente als die Außenpartien. Im Falle der Abreicherung gilt das Umgekehrte. Dieser Fall ist bereits früher theoretisch völlig geklärt worden.

2. Langsame Kristallisation aus übersättigter Lösung. Das Verhältnis Mikrokomponente: Makrokomponente im Gesamtkristall ist proportional dem Verhältnis der beiden Komponenten in der Endlösung. Dieser experimentelle Befund kann nur dann erklärt werden, wenn man annimmt, daß bei der Entstehung einer neuen Molekularschicht das Verhältnis Mikrokomponente: Makrokomponente zunächst gleich dem Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung ist. Dieses Verhältnis verschiebt sich erst nachträglich durch kinetischen Austausch zugunsten der einen oder der anderen Komponente.

3. Schnelle Kristallisation aus übersättigter Lösung beim Vorhandensein sehr vieler Kristallisationskeime. Hier gilt wieder die Doerner-Hoskinsche Gleichung, allerdings mit einer etwas anderen Verteilungskonstante. Dieser Befund wird sofort verständlich, wenn man annimmt, daß beim Vorhandensein sehr vieler Kristallisationskeime die Lösung in bezug auf den Bodenkörper nicht übersättigt ist, sondern daß infolge der erhöhten Löslichkeit der kleinen Kristalle zwischen Lösung und Kristall jeweils ein metastabiles Gleichgewicht besteht.

Bis auf die absolute Höhe der Verteilungskonstante lassen sich also die Verteilungsgesetze in allen drei Fällen nunmehr theoretisch deuten.

Die Ausscheidung kleinster Fremdsubstanzmengen mit auskristallisierenden Niederschlägen läßt sich bekanntlich in exakter Weise mit radioaktiven Methoden untersuchen. Als mikroskopische Komponente wird eine radioaktive Substanz angewendet, deren Nachweis und Messung auch in geringsten Gewichtsmengen noch möglich ist.

O. Hahn[1]) hat vor mehreren Jahren untersucht, unter welchen Bedingungen die Mitausfällung der mikroskopischen Komponente überhaupt stattfinden kann. Er hat festgestellt, daß — abgesehen von der recht undurchsichtigen Mitausfällung durch Adsorption — die mikroskopische Komponente stets dann durch die makroskopische mit ausgefällt wird, wenn sie mit dieser isomorph ist und einen Mischkristall zu bilden vermag.

Bei der Behandlung der Gesetze, nach denen die Verteilung der mikroskopischen Komponente zwischen Lösung und Niederschlag vor sich geht, beschränken wir uns auf die Mitausscheidung isomorpher Salze[2]). Dieser Fall läßt sich am besten an Barium als makroskopische und Radium als mikroskopische Komponente untersuchen. Sämtliche Radiumsalze bilden mit den entsprechenden Bariumsalzen Mischkristalle; es findet daher stets Mitausfällung der mikroskopischen Komponente statt. Im allgemeinen hat man eine Anreicherung des Radiums im Niederschlag, wenn das Radiumsalz schwerer löslich ist als das Bariumsalz; ist es dagegen leichter löslich, so findet Abreicherung statt. Jedoch gilt diese Regel in sehr vielen Fällen nicht. So ist z. B. Radiumnitrat löslicher als Bariumnitrat. Es müßte also eine Abreicherung des Radiums im Bariumnitrat stattfinden. In Wirklichkeit tritt jedoch gerade das Gegenteil auf; Radiumnitrat wird in den Bariumnitratkristallen angereichert.

Die erste mathematische Formulierung für das Verteilungsgesetz, daß bei der Ausfällung mikroskopische Radiummengen mit makroskopischen Mengen Bariumsalz zu erwarten sind, gaben Doerner und Hoskins[3]). Sie gingen von dem Gedanken aus, daß durch Austauschreaktion sich jede während des Kristallisationsvorganges neu bildende Bariumschicht mit einer ihr zukommenden Menge Radium belädt. Das Verhältnis, in dem sich *Ba* und *Ra* in der Elementarschicht abscheiden, ist proportional dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten in der Lösung zur Zeit der Abscheidung. Sind die Anfangsmengen von *Ra* und *Ba* in der Lösung *a* und *b*, die

[1]) Hahn, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2014. Ber. Berl. Akad. **1930**, XXX, 547, II, 2. [2]) Doerner, H. A. und Hoskins, M., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 662. Riehl, N. und Käding, H., Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 180. Mumbrauer, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 113. Käding, Mumbrauer und Riehl, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 362. Chlopin, V., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1921) 2653, daselbst weitere Literaturangaben. [3]) Doerner, H. A. und Hoskins, M., loc. cit.

Mengen zur Zeit der Abscheidung x und y, so gilt also die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \cdot \frac{x}{y}. \tag{1}$$

Integriert man diese Gleichung von den Anfangskonzentrationen a und b bis zu den Endkonzentrationen x und y, so erhält man die Gleichung

$$\ln \frac{a}{x} = \lambda \ln \frac{b}{y} \; (\lambda = \text{const}). \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, welches Verteilungsgesetz man bei der Mitausfällung der Mikrokomponente auf Grund der einfachsten Voraussetzungen zu erwarten hat[1]). Trotz der sehr durchsichtigen Ableitung konnte dieses Gesetz anfangs durch das Experiment nicht bestätigt werden. Riehl und Käding[2]) haben in einem bestimmten Fall die obige Gleichung bestätigen können, indem sie die Kristallisation des Bariumsalzes so ausführten, daß die Voraussetzungen von Doerner und Hoskins unbedingt erfüllt sein mußten. Sie haben das Bariumsalz durch langsames Eindunsten der Lösung zur Auskristallisation gebracht und gingen dabei von dem Gedanken aus, daß bei ganz langsamer Auskristallisation des Bariumsalzes sich jeweils ein Gleichgewicht im Sinne der Differentialgleichung (1) zwischen der Lösung und der gerade an der Oberfläche liegenden Bariumschicht einstellen muß. Riehl und Käding konnten die Gleichung (2) genauestens bestätigen. Der Faktor λ blieb — unabhängig von der Menge des auskristallisierten Salzes — völlig konstant.

Völlig unklar war dagegen die Situation, wenn man das Bariumsalz aus einer übersättigten Lösung kristallisieren ließ. Diesen Fall hat insbesondere Mumbrauer[3]) untersucht. Er erzeugte eine gewisse endliche Übersättigung des Bariumsalzes durch schnelle Abkühlung der Lösung und ließ dann die Kristalle sich aus der übersättigten Lösung abscheiden. Von einer Beschleunigung der Kristallisation durch Rühren oder Hineinbringen zahlreicher Kristallisationskeime wurde dabei bewußt Abstand genommen. Es zeigte sich, daß bei dieser Art der Kristallabscheidung das Verteilungsgesetz keineswegs mehr der Gleichung von Doerner und Hoskins entspricht.

[1]) Es möge hier betont werden, daß weder in den vorangegangenen Arbeiten noch in der vorliegenden Arbeit die Frage nach der absoluten Größe der Konstanten untersucht wird. Diese Frage ist auf Grund unserer heutigen Kenntnis von den Faktoren, die die Löslichkeit von Salzen beeinflussen, noch nicht beantwortbar. [2]) Riehl, N. und Käding, H., loc. cit. [3]) Mumbrauer, R., loc. cit. Käding, H., Mumbrauer, R. und Riehl, N., loc. cit., S. 366.

Vielmehr konnte überraschenderweise festgestellt werden, daß das Verhältnis $Ra:Ba$ im ganzen Kristall proportional dem Verhältnis $Ra:Ba$ in der Endlösung war. Während also bei DOERNER und HOSKINS diese Proportionalität nur für den Elementarprozeß Gültigkeit hatte, hat sie bei der Kristallisation aus der übersättigten Lösung Gültigkeit für den ganzen abgeschiedenen Kristall. Es gilt hier also folgende Gleichung:

$$\frac{x-a}{y-b} = \lambda \cdot \frac{a}{b} \cdot \tag{3}$$

Man sieht, daß die letztere Gleichung formell analog dem NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz ist. Nur treten hier an Stelle der räumlichen Konzentrationen die Konzentrationen des Radiums im Barium. Physikalisch besteht also doch ein recht wesentlicher Unterschied gegenüber dem NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz. Ein noch größerer Unterschied zwischen dem NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz und der obigen Gleichung liegt darin, daß unsere Gleichung nur in dem Fall gilt, daß alles ausfällbare Bariumsalz auch tatsächlich ausgefällt ist. Die Gleichung gilt also nur dann, wenn die Übersättigung vollkommen aufgehoben ist. Für die Zwischenstufen, d. h. also für den Fall, daß etwa nur die Hälfte der Übersättigung aufgehoben ist, gilt sie nicht. Die Gleichung (3) bietet in ihrer Deutung große Schwierigkeiten. Sie bedeutet, daß der Kristall in bezug auf seinen Radiumgehalt völlig homogen ist. MUMBRAUER konnte dieses durch besondere Versuche sicherstellen. Dabei ist aber zu Anfang der Kristallisation das Verhältnis $Ra:Ba$ in der Lösung ein ganz anderes als bei Schluß der Kristallisation. Wird das Radium beispielsweise im Niederschlag angereichert, so ist das Verhältnis $Ra:Ba$ in der Lösung am Anfang viel größer als zum Schluß, also müßten die Innenpartien des Kristalles, die ja am Anfang entstanden sind, mehr Radium enthalten als die äußeren Partien, die erst gegen Schluß entstanden sind. Ebenso unverständlich ist auch, daß die Konzentration des Radiums im Barium auch im Inneren des Kristalles proportional dem Verhältnis $Ra:Ba$ in der Lösung am Schluß des Kristallisationsvorganges ist. Denn die inneren Partien des Kristalles sind ja gar nicht am Schluß des Kristallisationsvorganges, sondern schon zu Beginn der Kristallisation entstanden, wo das Verhältnis $Ra:Ba$ in der Lösung noch ein ganz anderes war. Es ergibt sich also die physikalisch merkwürdige Situation, daß die Konzentration des Radiums zu Beginn der Kristallisation sich nicht nach dem zur gleichen Zeit bestehenden Ver-

hältnis *Ra*:*Ba* in der Lösung richtet, sondern nach dem Verhältnis, das zur Zeit noch gar nicht besteht und sich erst später einstellt.

Eine Proportionalität zwischen dem Verhältnis *Ra*:*Ba* in der Lösung und *Ra*:*Ba* im Kristall wäre nur dann ohne weiteres zu erklären, wenn der Niederschlag nach der Ausfällung mehrfach umkristallisiert worden wäre[1]). Denn unter diesen Umständen würde auch den inneren Partien des Kristalles Gelegenheit gegeben werden, sich mit der Endlösung ins Gleichgewicht zu setzen. Eine solche Umkristallisation fand jedoch bei der Versuchsmethodik von Mumbrauer — im Gegensatz zu der von Chlopin — nicht statt.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie dieser Widerspruch zwischen dem Experiment und der Erwartung aufzuheben ist.

Während bei langsamer Eindunstung gesättigter Lösungen die Übersättigung stets nur sehr gering bleibt, haben wir im vorliegenden Fall endliche Übersättigungen. Überdies ist der Übersättigungsgrad während des Kristallisationsvorganges nicht konstant, sondern er ist am Anfang groß, wird im Laufe des Kristallisationsvorganges kleiner und erreicht schließlich den Wert Null. Hierin müssen wir die Ursache für den Unterschied der Verteilungsgesetze in den beiden Fällen suchen. Wie bereits erwähnt, erscheint es zunächst unverständlich, warum das Ausscheidungsverhältnis von *Ra*:*Ba* sich nach dem Verhältnis *Ra*:*Ba* in der Endlösung richtet. Die Verhältnisse werden rein prinzipiell verständlicher, wenn wir uns vor Augen halten, daß ja der Endzustand der Lösung und des Kristalles durch die Größe der Übersättigung prädestiniert ist. Die Bestimmungsstücke des jeweils herrschenden Zustandes sind bestimmend auch für den Endzustand. Mit anderen Worten: Die Größe der Übersättigung, durch die der Endzustand bestimmt ist, muß auch maßgeblich das Ausscheidungsverhältnis *Ra*:*Ba* bestimmen. Durch den jeweils herrschenden Übersättigungsgrad wird das Abscheidungsverhältnis *Ra*:*Ba* eben so beeinflußt, daß es proportional dem Verhältnis *Ra*:*Ba* in der Endlösung wird.

Nach diesen vorbereitenden Bemerkungen wollen wir nun die Verhältnisse quantitativ formulieren.

Wie kommt die Anreicherung des Radiums überhaupt zustande? Man muß sich vorstellen, daß zunächst das Radium und Barium in irgendeinem, uns noch nicht bekannten Verhältnis infolge der Übersättigung sich an der Kristalloberfläche absetzen (es wäre sogar

[1]) Riehl, N. und Käding, H., loc. cit., S. 193.

denkbar, daß zunächst das Barium allein auskristallisiert, da ja die Lösung nur in bezug auf das Barium übersättigt ist; die Menge des Radiums in der Lösung ist so gering, daß sie sehr weit unterhalb des Löslichkeitsproduktes liegt). Nachdem nun eine Anzahl von Barium oder Barium + Radium-Atomen sich abgeschieden hat, reichert sich die Grenzschicht des Kristalles im Laufe einer gewissen Zeit in bezug auf Radium an, weil der Bruchteil der Bariumatome, der wieder in Lösung geht, größer ist als der Bruchteil der Radiumatome, der in der gleichen Zeit in Lösung geht. (Bei Abreicherungssystemen ist gerade das Umgekehrte der Fall; hier überwiegt die Rücklösung des Radiums.) — Betrachten wir den Fall, daß innerhalb einer bestimmten Zeit auf die Oberfläche n Atome aufgetroffen und an ihr eine bestimmte Zeit sitzen geblieben sind. Würde die Lösung nur gesättigt und nicht übersättigt sein, so würden in der gleichen Zeit ebenfalls n Atome wieder in Lösung gehen. Wir haben es aber mit einer übersättigten Lösung zu tun. Infolgedessen ist die Zahl der Atome, die wieder in Lösung gehen, kleiner als die Zahl der Atome, die auf die Oberfläche auftreffen und an ihr sitzen bleiben. Nehmen wir also an, daß in der gleichen Zeit n_1 Atome wieder in Lösung gegangen sind, wobei $n_1 < n$ ist. In der Zeit, in der n Stellen der Kristalloberfläche von den n auf sie aufgetroffenen Atomen nacheinander besetzt worden sind, sind n_1 Stellen wieder freigegeben worden, während $n - n_1$ Stellen endgültig, unwiderruflich besetzt worden sind (wenn nicht manche der Atome endgültig auf der Oberfläche sitzen bleiben würden, würde ja der Kristall nicht wachsen). Es werden n Stellen der Kristalloberfläche im Laufe einer bestimmten Zeit von Atomen nacheinander besetzt; in der gleichen Zeit werden n_1 Stellen wieder freigegeben und $n - n_1$ Stellen nicht mehr freigegeben.

Was in dem ersten Zeitelement geschehen ist, wird auch in den nächsten Zeitelementen geschehen. Wir können also über die Zeit summieren und kommen zu dem Resultat, daß von den insgesamt sich auf der Oberfläche absetzenden Atomen, d. h. von den insgesamt an der Oberfläche des Kristalles einmalig besetzten Stellen der Bruchteil n_1/n nacheinander freigegeben wird und der Bruchteil $n - n_1/n$ nicht wieder freigegeben wird, d. h. ein für allemal besetzt bleibt. In dem Bruchteil n_1/n kann kinetischer Austausch stattfinden, in diesem Bruchteil kann sich das Radium anreichern (oder abreichern). In dem Bruchteil $n - n_1/n$ der Kristalloberfläche findet aber kein

Austausch statt, denn die Atome, die sich hier abgesetzt haben, gehen nicht wieder in Lösung. Wir sind also berechtigt, den Kristall in Gedanken in zwei Teile zu zerlegen. Der eine Teil beteiligt sich am kinetischen Austausch, der andere nicht. Die beiden Teile verhalten sich zueinander wie n_1/n zu $n-n_1/n$. (Wenn wir den Kristall in zwei Teile zerlegen, so ist das selbstverständlich nicht so zu verstehen, als ob nun zwei räumlich getrennte Kristallteile bestehen. Es handelt sich vielmehr um eine rechnerische Maßnahme, die die statistische Betrachtung erleichtert. In Wirklichkeit sind natürlich die beiden Teile räumlich durcheinander gemischt.)

Wie groß sind nun die beiden Quotienten n_1/n und $n-n_1/n$? n_1 ist proportional der Konzentration der gesättigten Lösung, n ist proportional der Konzentration der übersättigten Lösung und $n-n_1$ ist proportional der Übersättigung. Nehmen wir an, daß die übersättigte Lösung die Bariummenge y enthält. Die gesättigte (also auch dem Endzustand entsprechende) Lösung enthalte die Bariummenge b. Dann wird der Bruchteil b/y der an der Oberfläche liegenden Atome sich am Austausch beteiligen, der Bruchteil $y-b/y$ wird sich an dem Austausch nicht beteiligen.

Wir fragen uns nun, wie groß das Abscheidungsverhältnis $\frac{dy}{dx}\left(\frac{Ba}{Ra}\right)$ bei der Abscheidung einer bestimmten kleinen Menge von Atomen (etwa bei der Abscheidung einer einzigen Molekülschicht) ist. Wir denken uns zu diesem Zweck die Oberfläche in zwei Teile zerlegt. In dem Teil b/y findet Anreicherung statt. In diesem Teil ist das Verhältnis $Ba:Ra = \frac{1}{\lambda}\cdot\frac{y}{x}$, genau so, wie es in der Differentialgleichung von Doerner und Hoskins der Fall war. In dem anderen Teil $y-b/y$ findet keine Anreicherung durch kinetischen Austausch statt. In diesem Teil besteht also das ursprüngliche Verhältnis $Ba:Ra$, d. h. das Verhältnis, in dem sich die beiden Stoffe zu allererst abscheiden, bevor noch durch den kinetischen Austausch eine Verschiebung eintritt. Wie groß dieses Verhältnis ist, wissen wir nicht. Man könnte annehmen, daß sich überhaupt nur Barium in diesem Teil abscheidet oder man könnte annehmen, daß hier das Abscheidungsverhältnis einen bestimmten, durch die Art des Salzes bedingten Wert hat, daß man also hier an Stelle der Konstanten λ irgendeine andere, uns nicht bekannte Konstante zu setzen hat. Schließlich kann man auch annehmen, daß in diesem Teil weder Anreicherung noch Abreicherung stattfindet, daß sich also die

Radium- und Bariumatome zuerst in demselben Verhältnis abscheiden, in dem sie in der Lösung vertreten waren. Gewisse Anzeichen sprechen für diese letztere Annahme. Jedenfalls werden wir aber sehen, daß man nur unter dieser letzteren Annahme zu dem Verteilungsgesetz gelangt, das experimentell gefunden wurde. Wir führen also hier die Annahme ein, daß an den Stellen der Kristalloberfläche, an denen sich die Atome ein für allemal absetzen, ohne wieder in Lösung zu gehen, das Verhältnis $Ba:Ra$ einfach gleich dem Verhältnis $Ba:Ra$ in der Lösung ist. Dann können wir also sagen, daß in dem Bruchteil $y-b/y$ der Oberfläche die Konzentration $Ba:Ra = y/x$ ist. Also ist die Konzentration dy/dx $(Ba:Ra)$ in der gesamten Oberflächenschicht nach der Mischungsregel gleich

$$\frac{dy}{dx} = \left(\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{y}{x}\right)\cdot\frac{b}{y} + \left(\frac{y}{x}\right)\cdot\frac{y-b}{y} \tag{4}$$

oder

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\lambda}\cdot\frac{b}{x} + \frac{y-b}{x}.$$

Wir integrieren nun diese Gleichung in den Grenzen y bis b und x bis a. Hierbei ist y und x die Menge des Bariums bzw. Radiums in der Ausgangslösung (übersättigte Lösung), b und a sind dagegen die Barium- bzw. Radiummenge nach beendeter Kristallisation, d. h. in der gesättigten Lösung. Wir erhalten

$$\ln\frac{x}{a} = \ln\frac{b+\lambda(y-b)}{b},$$

also ist

$$\frac{x}{a} = \frac{b+\lambda(y-b)}{b},$$

oder

$$x = \frac{ab+(y-b)\lambda a}{b},$$

oder

$$\frac{x-a}{y-b} = \lambda\cdot\frac{a}{b}. \tag{5}$$

Die Gleichung (5) stellt das Verteilungsgesetz dar, wie es experimentell bei der Kristallisation aus übersättigter Lösung gefunden wurde[1]).

Wir sehen also, daß wir bei näherer Betrachtung des Kristallisationsmechanismus aus der übersättigten Lösung zu dem experimentell gefundenen Verteilungsgesetz gelangen. Wir haben allerdings

[1]) Eine Proberechnung zeigt, daß man nicht zu der Gleichung (5) gelangt, wenn man die Annahme fallen läßt, daß das ursprüngliche Abscheidungsverhältnis gleich dem Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung ist. Setzt man in der Differentialgleichung (4) vor das zweite Glied rechts statt des Faktors Eins einen anderen, von Eins verschiedenen Faktor ein, so gelangt man bei der Integration zu einer anderen, komplizierteren logarithmischen Gleichung.

die Annahme einführen müssen, daß das ursprüngliche Abscheidungsverhältnis an der Kristalloberfläche einfach gleich dem Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung ist. Diese Annahme ist nicht ohne weiteres selbstverständlich, wenn auch nicht unwahrscheinlich. Man kann aber auch die ganze Betrachtung umkehren, d. h. induktiv vorgehen und aus dem experimentell gefundenen Verteilungsgesetz durch Differenzieren zu der Differentialgleichung (4) gelangen. Die Differentialgleichung (4) ist überaus durchsichtig und läßt nur eine einzige Deutung zu. Man sieht, daß der rechte Teil der Gleichung und somit auch die mit der Lösung in Berührung stehende Kristalloberfläche formell in zwei Teile zerfällt. In dem einen Teil findet Anreicherung statt, in dem anderen ist das Abscheidungsverhältnis gleich dem Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung. Die oben angegebene kinetische Betrachtung ergibt ja ohne weiteres, daß der Anteil b/y der Oberfläche dem Teil der sich ausscheidenden Atome entspricht, die am kinetischen Austausch beteiligt sind. Der Teil $y-b/y$ der Oberfläche entspricht offensichtlich dem Teil der sich abscheidenden Atome, die nicht wieder in Lösung gehen, die also infolge der vorhandenen Übersättigung sich ein für allemal unwiderruflich absetzen. — Man kann also das Resultat folgendermaßen formulieren: das experimentell gefundene Verteilungsgesetz bei Kristallisation aus übersättigter Lösung kann ohne weiteres erklärt werden, wenn man die Annahme macht, daß sich die Radium- und Bariumatome ursprünglich in demselben Verhältnis abscheiden, in dem sie in der Lösung vorliegen. Oder man kann die ganze Betrachtung umkehren, d. h. von dem experimentellen Befund ausgehen und daraus die Behauptung ableiten, daß das ursprüngliche Abscheidungsverhältnis dem Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung gleich ist. Jedenfalls ist die beträchtliche prinzipielle Schwierigkeit überwunden, die darin lag, daß sich die Konzentration der zuerst ausgefallenen, inneren Teile des Kristalles scheinbar nicht nach dem momentan vorhandenen Zustand der Lösung, sondern nach dem Endzustand der Lösung nach beendeter Kristallisation richtet.

In dem besprochenen Fall wurde die Kristallisation aus übersättigter Lösung so vorgenommen, daß man die Lösung ruhig stehen ließ, ohne die Kristallisation durch irgendwelche künstlichen Mittel zu beschleunigen. Es wurden also keine Kristallisationskeime in allzu großer Anzahl hineingebracht, noch wurde durch Rühren für eine

Beschleunigung der Abscheidung gesorgt. Nun fand aber MUMBRAUER[1]), daß beim energischen Rühren einer übersättigten Lösung, d. h. bei sehr schnellem Ausfällen eines feinkristallinen Niederschlages, nicht mehr die dem NERNST-BERTHELOTschen Satz analoge Gleichung (3), sondern wieder die DOERNER-HOSKINSsche Gleichung (2) gilt, allerdings mit einem anderen numerischen Wert der Konstante λ. Es liegen also insgesamt drei Fälle vor:

1. Langsame Kristallisation aus gesättigter Lösung; hier gilt der DOERNER-HOSKINSsche Verteilungssatz,

2. langsame Kristallisation aus übersättigter Lösung; hier gilt ein dem NERNST-BERTHELOTschen Satz analoges Verteilungsgesetz,

3. schnelle Kristallisation aus übersättigter Lösung; hier gilt wieder die DOERNER-HOSKINSsche Gleichung, aber die Konstante λ hat einen anderen numerischen Wert als im Falle 1.

Diese drei Möglichkeiten umfassen, wie KÄDING, MUMBRAUER und RIEHL gezeigt haben, das ganze Erscheinungsgebiet. Während wir den ersten und zweiten Fall nunmehr verstehen können, bedarf der Fall drei noch einer theoretischen Aufklärung. Bei schneller Kristallisation aus übersättigter Lösung sollte man an und für sich dasselbe Verteilungsgesetz erwarten wie bei langsamer. Denn die beiden Kristallisationsarten haben typische gemeinsame Merkmale. In beiden Fällen ist die Lösung übersättigt, der Kristall wächst spontan infolge der vorhandenen Übersättigung. Der Unterschied liegt nur darin, daß bei ruhiger, langsamer Kristallisation die Zahl der Keime, auf denen sich die Kristalle abscheiden, nur sehr gering ist, im Falle der schnellen Kristallisation aber durch das Rühren eine sehr große Anzahl von Keimen erzeugt wird. Infolge der großen Anzahl der Keime entsteht ein oberflächenreicher Niederschlag, d. h. es steht dem Abscheidungsvorgang eine viel größere Oberfläche zur Verfügung als bei ruhiger Kristallisation. Die Kristallisation ist daher viel schneller beendet als im Fall 2. Der Elementarvorgang müßte jedoch in beiden Fällen der gleiche sein, denn über einem Flächenelement der Kristalloberfläche haben wir in beiden Fällen dieselbe übersättigte Lösung. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit müßte in beiden Fällen die gleiche sein. Man hätte also auch bei schneller Kristallisation aus übersättigter Lösung dasselbe Verteilungsverhältnis erwarten müssen wie bei langsamer, ruhiger Kristallisation aus über-

[1]) MUMBRAUER, R., loc. cit. KÄDING, H., MUMBRAUER, R. und RIEHL, N., loc. cit., S. 368.

sättigter Lösung, d. h. also, ein dem NERNST-BERTHELOTschen Satz analoges Gesetz. Die Erklärung dafür, daß in Wirklichkeit jedoch das DOERNER-HOSKINSsche Gesetz gilt, ergibt sich aus folgender Überlegung: Durch das Rühren oder Schütteln wird eine sehr große Zahl von Kristallisationskeimen erzeugt. Ihre linearen Dimensionen sind dementsprechend sehr klein. Die entstehenden kleinen Kriställchen werden also — infolge ihrer Kleinheit — zumindest am Anfang der Kristallisation eine viel höhere Löslichkeit besitzen, als es der normalen gesättigten Lösung entspricht. Sie stehen also — wenigstens am Anfang der Kristallisation — im Gleichgewicht mit der gerade vorliegenden übersättigten Lösung, d. h. die Lösung ist in bezug auf diese kleinen Kriställchen gar nicht übersättigt. Wenn die Kriställchen trotzdem weiter wachsen, so liegt es selbstverständlich daran, daß das Gleichgewicht kein stabiles ist: bei einer kleinen Vergrößerung des Kristalles nimmt seine Löslichkeit ab, und hiermit wird das Gleichgewicht wieder gestört. Während bei der ruhigen (langsamen) Kristallisation die Übersättigung am Anfang groß ist und zum Schluß auf den Nullwert herabsinkt, ist bei der schnellen Kristallisation unter sehr energischem Rühren der Lösung die Übersättigung in bezug auf die jeweils vorliegenden Kriställchen von Anfang an nur ganz gering. Es liegt also auch kein Grund dafür vor, daß die Menge des Radiums, die sich in einer Elementarschicht einlagert, in der Weise durch die Übersättigung des Bariums beeinflußt wird, wie es bei der ruhigen Kristallisation aus übersättigter Lösung der Fall ist. In der Gleichung (4) fällt also das zweite Glied rechts fort und auch das Verhältnis y/b im ersten Gliede ist gleich oder nahe gleich Eins. Die Differentialgleichung wird also identisch mit der Differentialgleichung von DOERNER und HOSKINS. Die Gleichung von DOERNER und HOSKINS ist also bei der schnellen Kristallisation aus übersättigter Lösung deswegen anwendbar, weil hier niemals ein Zustand besteht, der um ein Endliches vom Gleichgewichtszustand entfernt wäre. Vielmehr werden bei der Ausfällung durch Rühren oder Schütteln lauter Gleichgewichtszustände durchschritten bzw. Zustände, die vom Gleichgewichtszustand nur wenig verschieden sind. Man sieht hieraus, daß das Studium der Mitausfällung kleinster Substanzmengen in manchen Fällen zur Aufklärung des Kristallisationsmechanismus als solchem beitragen kann.

Die stufenweise Zersetzung des sauren Bariumoxalats — $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$.

(Gemessen nach der Emaniermethode.)

Von

B. Sagortschew.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 35.)

Die Emanationsabgabe bei der thermischen Zersetzung des sauren Bariumoxalats gibt ein genaues Bild von diesem in einzelnen Stufen verlaufenden Vorgang. Es folgen nacheinander die Abgabe der beiden Moleküle Kristallwasser, die Abgabe von drei Vierteln der freien Oxalsäure unter Bildung einer bisher nicht bekannten Zwischenverbindung, der Übergang dieser Verbindung zum neutralen Oxalat und schließlich die Bildung des Carbonats.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) wurde mit Hilfe der Emaniermethode die Zersetzung des normalen Bariumoxalats bei steigender Temperatur untersucht. Die Versuche zeigten, daß je nach der Herstellungsart der Präparate ein Unterschied in den Zersetzungskurven auftritt. Beim Suchen nach der Ursache dieser Erscheinung wurde, unter anderen Versuchen, auch ein saures Bariumoxalat — $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ — hergestellt und seine Zersetzung untersucht. Es ergab sich, daß die Unterschiede in den Zersetzungskurven des normalen Oxalats nicht auf einen Gehalt an saurem Oxalat zurückzuführen waren. Zugleich wurden aber Beobachtungen bei der Untersuchung des sauren Oxalats gemacht, die es ratsam erscheinen ließen, auch die thermische Zersetzung des sauren Oxalats einer genaueren Prüfung zu unterziehen. Dieses war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Die Zersetzung des sauren Bariumoxalats wurde bei steigender Temperatur beobachtet. Als Indikator dieses Vorganges diente die Abgabe der aus *Th*X gebildeten *Th*-Emanation. Das *Th*X wurde beim Fällen des sauren Bariumoxalats homogen in dem Präparat verteilt; als Radiumisotop wird es mischkristallartig in die Bariumsalze eingebaut. Die Emanationsabgabe wurde mittels der Strömungs-

[1]) Sagortschew, B., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 295.

methode[1]) gemessen. Das die Emanation mitführende Gas war Stickstoff. Um die in willkürlichen Einheiten gemessenen Aktivitätswerte auf das Emaniervermögen (EmV) umrechnen zu können, wurde so verfahren, daß einerseits die Emanationsabgabe der Ausgangspräparate mit der eines Eisenoxyds von bekanntem EmV verglichen, andererseits die Gesamtaktivität der Präparate in einem β-Strahlelektroskop direkt bestimmt wurde. Bei der gegebenen Kurve ist auf der Ordinate das EmV in Prozenten und auf der Abszisse die Temperatur aufgetragen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, blieb die Strömungsgeschwindigkeit bei den einzelnen Versuchen konstant. Auch die Erhitzungsgeschwindigkeit blieb ungefähr gleich, nämlich 5° bis 6° pro Minute.

Herstellung der Präparate.

Präparat 1. Das Präparat wurde nach Bruns[2]) hergestellt: 4·18 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ wurden in ungefähr 300 cm³ Wasser gelöst und mit *Th*X-Lösung versetzt. Die Lösung war an Ba^{2+} etwa $^1/_{10}$ norm. Andererseits wurden 4·32 g $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ in ungefähr 60 cm³ Wasser (etwa normale Lösung) gelöst und zu der ersten Lösung gegeben. Das molare Verhältnis Bariumchlorid : Oxalsäure war genau 1 : 2. Die Mischung blieb anfangs klar. Die Kristallisation begann dann beim Rühren nach einigen Minuten.

Es wurde nach $^1/_2$ Stunde filtriert und nun kräftig abgesaugt, aber nicht ausgewaschen, da nach Bruns (loc. cit.) sich das saure Bariumoxalat schon beim Waschen in Bariumchlorid und Oxalsäure zersetzt. Ausbeute etwas über 50%.

Präparat 2. Zu dem Filtrat des Präparates 1 wurde noch etwas *Th*X-Lösung, dann 60 cm³ normale Oxalsäure und schließlich 30 cm³ normale Bariumchloridlösung gegeben. Auch hier begann die Kristallisation nicht sofort, sondern beim Rühren, ein paar Minuten nach dem Mischen. Wie beim Präparat 1 wurde nun filtriert, abgesaugt und nicht gewaschen.

Präparat 3. 1·50 g des Präparates 1 wurden aus 60 cm³ normaler Oxalsäure durch Lösen in der Hitze und schnelle Abkühlung umkristallisiert. Ausbeute 1·4 g (etwa 93%).

Präparat 4. Herstellung wie bei 1, aber die Lösungen bei Siedehitze zusammengegeben. In der Hitze entstand kein Nieder-

[1]) Hahn, O. und Senftner, V., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191.

[2]) Bruns, G., Z. anorg. allg. Chem. **95** (1916) 194.

schlag. Beim Abkühlen kristallisierte das saure Salz in schönen Kriställchen aus. Sämtliche Präparate wurden luftgetrocknet, in einer Achatschale gut gepulvert und analysiert.

Analytische Prüfung der Präparate.

Das Barium wurde als $BaSO_4$ gefällt und gewogen, die C_2O_4-Gruppe maßanalytisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Bestimmungen wiedergegeben.

Präparat Nr.	Ba % gefunden	Ba % berechnet	C_2O_4 % gefunden	C_2O_4 % berechnet
1	39·27	39·10	50·07	50·09
2	39·42		49·96	
3	—		50·07	
4	—		49·80	

Die für die Präparate 1 und 2 gefundenen Zahlen stimmen mit den von Bruns gegebenen überein und entsprechen recht gut der Zusammensetzung der Verbindung $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$.

Thermische Zersetzung der Präparate und Besprechung der Ergebnisse.

Es wurden eine ganze Reihe von Präparaten nach 1 hergestellt und auf ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft. Dabei wurde der Verlauf der Zersetzung an besonders wichtigen Punkten der Emanationskurve unterbrochen und das Präparat analytisch nachgeprüft.

Ein Beispiel einer vollständigen Zersetzungskurve zeigt die Figur. Wie aus der Figur ersichtlich ist, durchläuft die Zersetzungskurve nicht

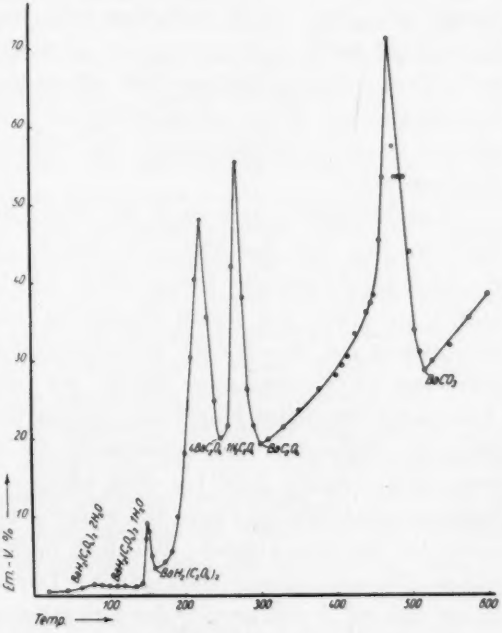


Fig. 1. Stufenweise thermische Zersetzung des sauren Bariumoxalats $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$.

weniger als 5 Maxima und 5 Minima. Die beiden ersten Maxima, besonders das erste, sind noch nicht sehr ausgeprägt. Bei dem ersten Maximum (80°) emaniert das Präparat etwa dreimal, bei dem zweiten (150°) ungefähr 18mal stärker als bei gewöhnlicher Temperatur. Bei den anderen 3 Maxima aber emaniert es über 100mal stärker, als bei gewöhnlicher Temperatur. Wird die Erhitzung bei dem ersten Minimum unterbrochen und das Präparat gewogen, so enthält es nicht mehr 2, sondern nur noch 1 Mol Wasser. Erhitzt man von neuem, so erscheint das erste schwache Maximum nicht wieder. Also hängt der erste Anstieg und Abfall des EmV mit der Abgabe des ersten Mols Wasser der Verbindung $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ zusammen. Wenn man übrigens das bis 100° erhitzte Präparat 3 Stunden lang in feuchter Luft hält, so nimmt es das herausgegangene Wasser wieder an und bei neuem Erhitzen erscheint das erste Maximum wieder.

Wird die Erhitzung bei dem zweiten Minimum unterbrochen und das Präparat gewogen, so findet man, daß auch das zweite Mol Wasser weggegangen ist. Also liegt bei dem zweiten Minimum die Verbindung $BaH_2(C_2O_4)_2$ vor. Hält man das vollkommen entwässerte Präparat in feuchter Luft, so nimmt es das ganze ursprüngliche Wasser wieder auf. Dazu ist aber längere Zeit notwendig. (Nach 12 Stunden hat das entwässerte Präparat ungefähr 90% von dem herausgegangenen Wasser wieder aufgenommen.) Die Verbindung $BaH_2(C_2O_4)_2$ ist also hygroskopisch.

Das Erhitzen wurde auch bei dem dritten und vierten Minimum unterbrochen und das Präparat jeweils gewogen. Dabei wurde die merkwürdige Tatsache festgestellt, daß bei dem dritten Minimum (146°) nur 75% der freien Oxalsäure der Verbindung $BaH_2(C_2O_4)_2$ oder besser $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$ weggegangen sind und erst beim vierten Minimum (300°) die ganze Menge der freien Oxalsäure zersetzt ist. Also hängt das dritte Maximum mit der Zersetzung von drei Vierteln und das vierte mit der Zersetzung des letzten Viertels Oxalsäure zusammen. Somit liegt bei dem vierten Minimum reines normales Bariumoxalat (BaC_2O_4) vor. Bei weiterer Erhitzung zersetzt sich dann auch das normale Oxalat. Bei dem fünften Minimum (515°) wurde reines Bariumcarbonat festgestellt. Der letzte Anstieg, über 520°, hängt mit der Auflockerung des Kristallgitters von $BaCO_3$ zusammen, da über 500° die halbe absolute Schmelztemperatur des $BaCO_3$ schon nahezu erreicht ist. Diese Erscheinung wurde schon bei der Zer-

setzung des Bariumoxalats näher besprochen[1]). Auch der nicht sehr steile Anstieg des EmV zwischen 350° und 440° ist wohl mit einer Auflockerung des Bariumoxalats zu erklären. Die Versuche zeigten nämlich, daß beim Unterbrechen an verschiedenen Stellen der Zersetzungskurve zwischen 300° und 400° und Wägen das Präparat nicht abgenommen hat (umgerechnet auf BaC_2O_4). Genau derselben Kurve folgt auch die Zersetzung des Präparates 2.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen über Zersetzungen, die mit Hilfe der Emaniermethode untersucht worden sind, sind die einzelnen Maxima und Minima bei der Zersetzung des wasserhaltigen, sauren Bariumoxalats leicht zu erklären. Aus dem Kristall entweicht im Falle der ersten zwei Maxima Wasser, im Falle der folgenden zwei Maxima Oxalsäure (bzw. H_2O, CO_2 und CO) und endlich bei der Zersetzung des BaC_2O_4—CO. Diese jedesmal von einer Gasabgabe begleiteten Umordnungen des Kristalles erleichtern den Austritt der Emanation. Dementsprechend wird das EmV größer. Bei dieser Auffassung ist es etwas schwer erklärlich, weshalb der Effekt bei dem Heraustreten der beiden Mole Wasser, besonders des ersten, so klein ist. Es müssen jedenfalls die späteren Zersetzungen das Gefüge des Kristalles ganz anders beeinflussen als die Wasserabgabe.

Interessant ist die stufenweise Abgabe der freien Oxalsäure. Es wurde anfangs vermutet, daß bei der Herstellung der Präparate 1 und 2 das saure Oxalat in zwei verschiedenen Modifikationen im Verhältnis 3:1 entsteht und jede Modifikation sich selbständig zersetzt: zuerst die erste, die mit 75% vertreten ist und dann bei höheren Temperaturen die zweite. Deswegen wurden die Präparate 3 und 4 hergestellt. Da die Herstellungsart eine andere war, sollte vielleicht nur die eine Modifikation, oder wenigstens die beiden in einem anderen Verhältnis, entstehen. Die Zersetzungen beider neuen Präparate folgen aber genau der Zersetzungskurve der Präparate 1 und 2. Bei dem dritten Minimum wurde ebenfalls festgestellt, daß nur 75% der freien Oxalsäure zersetzt waren. Daraus folgt, daß bei dem dritten Minimum sämtlicher Präparate die reine Verbindung $BaC_2O_4 \cdot {}^1/_4 H_2C_2O_4$ oder besser $4\,BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$ entstanden ist. Nachdem also das saure Oxalat sein Wasser abgegeben hat, findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt:

$$4\,BaH_2(C_2O_4)_2 = 4\,BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 + 3\,H_2C_2O_4.$$

[1]) Sagortschew, B., loc. cit.

Dabei zersetzt sich natürlich die Oxalsäure noch im Kristall, oder gleich nach dem Entweichen in H_2O, CO_2 und CO.

Die oben gegebene Erklärung für die stufenweise Zersetzung des sauren Oxalats wurde auch durch isotherme Zersetzung bestätigt. Eine Reihe solcher isothermer Zersetzungen, die mit fast allen Präparaten bei Temperaturen zwischen 180° und 210° ausgeführt wurden, gab als Endprodukt immer das $4\,BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$.

In diesem Temperaturintervall ist diese Verbindung beständig. Man kann hier beliebig lange erhitzen, ohne daß sich das Präparat weiter zersetzt. Überschreitet man aber die Temperatur 210°, so beginnt die Zersetzung der letzten freien Oxalsäure, und sie geht um so schneller vor sich, bei je höherer Temperatur die Zersetzung ausgeführt wird. So entsteht z. B. schon bei 240°, also noch vor der Temperatur des dritten Minimums der Kurve (siehe Figur), das neutrale Oxalat, wenn das Erhitzen 1 Stunde lang ausgedehnt wurde. Die einzelnen Zersetzungsstufen werden sich also zu etwas niederen Temperaturen verschieben, wenn das Erhitzen außerordentlich langsam vorgenommen wird.

Einen guten Überblick über die einzelnen Vorgänge erhält man aber schon durch die Aufnahme der in wenigen Stunden durchführbaren einmaligen vollständigen Erhitzungskurve.

Herrn Prof. Dr. O. Hahn und Herrn Dr. H.-J. Born danke ich auch an dieser Stelle für das Interesse, das sie diesen Untersuchungen entgegenbrachten.

Herrn Prof. Hahn danke ich besonders und nochmals für die herzliche Gastfreundschaft im K. W. I. für Chemie.

Auch der Alexander v. Humboldt-Stiftung bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Ausführung der vorliegenden Untersuchung ermöglichte.

Bücherschau.

Mittasch, A., Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen. X, 126 S. Berlin: Julius Springer. Geh. 5.70 RM.

Der Verfasser ist den Lesern der Zeitschrift bekannt als einer der Hauptschöpfer der technischen Ammoniaksynthese und anderer Prozesse der Hochdruckkatalyse, als einer von den Männern, denen die reichsten Erfahrungen auf dem Gebiet der Katalyse zur Verfügung stehen. Wenn er ein kleines Büchlein über die Katalyse in der Biologie dem Leser vorlegt, so erwartet der zunächst eine leichte Plauderei über den Gegenstand und hofft Vergleiche mit der Katalyse in der „reinen" Chemie zu finden. Die letztere Erwartung wird ausgiebig erfüllt, die erste ganz und gar nicht. Was der Verfasser bringt, ist das Ergebnis tiefsten Sinnens über die Grundlagen von Wachstum und Leben, von Sinneswahrnehmung und Handeln, ist eine Verknüpfung der Erfahrungen des wissenschaftlich denkenden Industriechemikers mit den Beobachtungen und Denkmethoden des Biologen und mit den Gedanken des Philosophen über Wesen und Ziel des Lebens, die der Verfasser beide in einfach erstaunlichem Umfang neben seinem reichen Fachwissen beherrscht.

Das kleine Buch ist getragen von dem Wunsche, der Biologe möge mehr als bisher all die Wirkungen seiner Fermente, Hormone, Aktivatoren, Reizstoffe und wie die vielerlei Bezeichnungen sonst heißen mögen, als Katalysatoren im Sinne des Chemikers behandeln, damit die in der reinen und technischen Chemie an diesen gewonnenen Erfahrungen der biologischen Forschung mehr als bisher nutzbar gemacht werden können.

Um dazu in eindringlicher Weise auffordern zu können, muß der Verfasser den Begriff des Katalysatoren etwas anders fassen, als das nach Ostwalds Vorgang in der Lehre der Chemie im allgemeinen geschieht. Der Katalysator ist hier ein Stoff, der eine an sich langsam verlaufende Reaktion beschleunigt. In der Biologie genügt nach den Darlegungen des Verfassers diese Begriffsbestimmung nicht. Der Katalysator muß imstande sein, eine ohne ihn nicht eintretende Reaktion hervorzurufen. Das kommt schon in der technischen Chemie in der Reaktionslenkung zum Ausdruck: je nach der Wahl des Katalysators liefert ein Gemenge von Ausgangsstoffen bald dies, bald jenes Produkt, während ohne Katalysator gar nichts passiert, und noch viel ausgesprochener und vielseitiger ist das im biologischen Geschehen der Fall.

Der Verfasser ist sich dabei natürlich bewußt, daß auch eine solche ohne Katalysator nicht verlaufende Umsetzung thermodynamisch möglich sein muß. Aber das und nichts anderes war doch auch der Sinn „des an sich langsamen Verlaufs", den wir bisher von einer katalysierbaren Reaktion verlangten — der Verlauf konnte durchaus praktisch unendlich langsam sein. Das kann der Berichterstatter mit aller Sicherheit sagen, nachdem er seinerzeit, übrigens wohl gemeinsam mit dem Verfasser, an den drei Kolloquiumsnachmittagen teilgenommen hat, in denen die Definition unter Ostwalds Leitung festgelegt wurde. Der Verfasser betont das auch in einer Ausführlichkeit, die für den thermodynamisch geschulten Chemiker ausreicht — aber für den Biologen nach der Ansicht des Berichterstatters doch etwas deutlicher hätte zum Ausdruck kommen können.

Das ist die einzige „kritische" Bemerkung, die der Berichterstatter machen möchte. Über die Fülle der Gedanken, die das kleine Buch bringt, ausführlich zu referieren, ist unmöglich — und es ist unnötig. Es kann nur jedem Chemiker und jedem Biologen empfohlen werden, das Büchlein zu lesen, nicht als Plauderei, was es absolut nicht ist, sondern als eine für beide unendlich anregende gründliche und tiefernste Durchdringung der Biologie mit dem gedanklichen Rüstzeug der Katalysenforschung. *Bodenstein.*

Hansen, M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Julius Springer 1936. Geb. 87.— RM.

Das Buch ist ein Nachschlagewerk, in dem die Zustandsdiagramme der binären Legierungsreihen wiedergegeben sind, und zwar sind sie in kritischer Weise auf Grund der Angaben verschiedener Autoren bearbeitet. Der Verfasser hat über ein Jahrzehnt an dieser Aufgabe gearbeitet und mit Fleiß und Sachkenntnis nicht nur das zusammengetragen, was die thermische Analyse lehrte, sondern darüber hinaus auch die Resultate der Röntgenanalyse berücksichtigt. Da die Oxyde, Sulfide, Nitride, Phosphide und Carbide ebenfalls eine Rolle in der Metallkunde spielen, so hat der Verfasser auch ihre binären Zustandsdiagramme in sein Buch aufgenommen.

Das Buch entspricht einem Bedürfnis und erleichtert das Zurechtfinden in den diesbezüglichen Fragen, weil es bei jedem Elementpaar das dasselbe betreffende Wissen in kurzem Auszuge wiedergibt und auf die betreffenden Literaturstellen hinweist.

Die Ausarbeitung eines ähnlichen Werkes hatte BORNEMANN vor 20 Jahren unternommen. Durch seinen frühzeitigen Tod wurde diese Arbeit unterbrochen. Seit jener Zeit sind unsere Kenntnisse des Verhaltens der Metalle zueinander und zu den Metalloiden erweitert und auch vertieft. Fast jedes Elementpaar ist mehrfach bearbeitet. Die betreffenden Resultate sind vom Verfasser übersichtlich verglichen und kritisch bearbeitet. Der Benutzer des Buches spart viel Zeit, als wenn er nach dem LANDOLT-BÖRNSTEIN und der dort angegebenen Literatur arbeitet.

Auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Zweistofflegierungen mit ihrer Literatur fehlen im Buche nicht.

Es ist nur zu wünschen, daß der Verfasser die Zukunftsliteratur verfolgend sein Buch ständig auf dem jeweiligen Erfahrungszustande hält, damit die zweite und folgende Auflage wie die erste dem Zustande unseres diesbezüglichen Wissens entsprechen. *Tammann.*

Espe, W. und Knoll, N., Werkstoffkunde der Hochvakuum-Technik. Berlin: Julius Springer 1936. VIII, 383 S. 405 Abb. im Text und einer mehrfarbigen Tafel. Geb. 48.— RM.

Die heute ungemein ausgebreitete Verwendung von zum Teil sehr komplizierten hoch evakuierten Apparaten in der Technik von der Rundfunkröhre bis zum Großgleichrichter und in Laboratorien stellt eine große Zahl von Physikern, besonders auch in kleinen Fabriken angestellte, täglich vor unerwartete Aufgaben, die um so schwieriger sind, da in den meisten Fällen die Fehler durchaus nicht ohne Weiteres ersichtlich sind. Die Verfasser haben sich deshalb ein großes Verdienst durch die Herausgabe dieses Buches erworben, indem sie ihre offenbar ungemein große

Erfahrungen in der Praxis und in der wissenschaftlichen Tätigkeit vereint zusammengefaßt haben. Sie behandeln in der gedrängtesten Form (rund $^1/_4$ des Buches besteht aus zum Teil ganzseitigen Tabellen, auf jede Seite kommt über eine Abbildung) die Herstellung und Verarbeitungsformen der in Frage kommenden Metalle, edle und unedle, ihre chemischen Eigenschaften (wobei oft große in den üblichen Lehrbüchern nicht enthaltende Feinheiten vorkommen), ihre Entgasung, ihr Verhalten beim Glühen, Bearbeiten usw. Ferner werden ebenso ausführlich behandelt die Isolationsmaterialien bis zu den allermodernsten und die in Frage kommenden Gase. Anschließend werden dann die heutzutage in Betracht kommenden Formen der Elektroden behandelt, von Glühemissions- und photoelektrischen Kathoden bis zu den Graphitelektroden der Großgleichrichter. Den Schluß machen dann die mannigfachen Einschmelz- und Kittmethoden für die Elektrodeneinführung in die Vakuumgefäße. Der auf den ersten Blick sehr hohe Preis erscheint angesichts des in einem kleinen Raum übersichtlich zusammengebrachten, hochmodernen und zuverlässigen Materiales gerechtfertigt. Die Benutzung dieses Buches dürfte den interessierten Kreisen in der Technik und in Laboratorien eine wesentliche Hilfe bieten. *v. Wartenberg*

Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie. Leipzig: S. Hirzel. 4. Band, 3. Abt. 2. Teil B, Lief. 3: Verbindungen des Eisens, 1935.

Der vorliegende Teil des bekannten Handbuches behandelt die eigentliche Chemie des Eisens mit Ausnahme der bereits im Teil A gebrachten intermetallischen und pyrogenen, den Legierungen nahestehenden Verbindungen. In der Lieferung 3 finden wir eine ausführliche Darstellung der Katalyse durch Eisen und Eisenverbindungen, zunächst in homogenen Systemen (einschließlich Induktion), dann in heterogener Phase, weiter einen Abschnitt: Analytische Chemie des Eisens. Darauf folgt eine besondere Darstellung kolloider Eisenverbindungen, die vornehmlich den Eisenoxydsolen gewidmet ist.

Der erhebliche Umfang und die Bedeutung rechtfertigt die den üblichen Rahmen der Anordnung durchbrechende Herausstellung dieser Teilgebiete. Wie früher folgt die Darstellung den bewährten Prinzipien des Herausgebers, indem das gewaltige Tatsachenmaterial unter allgemein-chemischen Gesichtspunkten kritisch gewürdigt und sinngemäß dem jeweiligen Stand der Forschung angepaßt wird. Die vorliegende Lieferung reiht sich daher ebenbürtig den bisher erschienenen Teilen des Handbuches an. *Fr. Hein.*

Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie IV, 3, III, 2. „Kobalt" 1935. Leipzig: S. Hirzel.

In rascher Folge bringt der „Abegg" jetzt die Elemente der 8. Gruppe. Der vorliegende Teil behandelt die Kobalt-(3)-ammine und ist bearbeitet von W. Palmaer und G. Starck.

Das umfangreiche Gebiet dieser klassischen Komplexverbindungen erscheint sehr straff und übersichtlich gegliedert im Rahmen der Wernerschen Systematik. In einem Überblick, der kurz gehalten werden konnte, da die Theorie bereits bei den Chromamminen gebracht wurde, werden Geschichte, Methodik der Darstellung, die Konstitution und Isomerie sowie die vom physikalisch-chemischen Standpunkt interessanten Eigenschaften zusammengestellt, die im systematischen Teil von Fall

zu Fall, soweit bekannt bzw. gemessen, mit Zahlenangaben belegt werden. So werden die Untersuchungen über Lichtabsorption und optische Aktivität (W. Kuhn), Kristallform, Raumchemie (W. Biltz), Magnetismus, Röntgenabsorption (Stelling), Löslichkeit, Leitfähigkeit, chemisches und photochemisches Verhalten bis in die jüngste Zeit berücksichtigt.

Das Buch ist für jeden, der komplexchemisch interessiert ist und Wert auf eine zeitgemäße Darstellung legt, eine Fundgrube und wird wohl sicher dazu anregen, daß man sich noch mehr als bisher mit den Problemen der komplexen Bindungsarten befassen wird. *Fr. Hein.*

Haas, A., Atomtheorie. Dritte völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1936. VIII, 292 S. 81 Abb. im Text und auf 5 Tafeln. 8° Geh. 8.50 RM., Geb. 10.— RM.

Der Verfasser gibt in diesem Buch einen ausführlichen Überblick über die moderne Atomphysik. Er bringt sowohl experimentelles Material als auch Theorie, letztere allerdings nur skizziert und so dargestellt, daß zum Studium keine Vertrautheit mit den Methoden der theoretischen Physik erforderlich ist. Dem Nichtphysiker wird eine solche Einschränkung sehr erwünscht sein, vor allem für ihn dürfte das Buch eine recht brauchbare Einführung in das behandelte Gebiet sein. *Förster.*

Forschungsheft 377. Beilage zu „Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens". Ausgabe B, Band 7, März/April 1936. Spektraluntersuchung des Verbrennungsvorganges. Beck, G., Zur Umsetzung in technischen Flammen. — Erichsen, Ch., Verbrennung im Dieselmotor. Berlin: VDI-Verlag 1936. 31 S. 66 Abb. und 4 Zahlentafeln im Text. 5.— RM.

Das Heft enthält eine Reihe experimenteller Feststellungen über das Spektrum von Kohlenwasserstoffflammen, die an anderer Stelle bisher nicht veröffentlicht sind, und verdient daher das Interesse aller auf diesem Gebiet tätigen Forscher. *K. F. Bonhoeffer.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 36. 1200.